

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина)
(СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

Направление 11.04.04 – Электроника и наноэлектроника
Программа Электронные приборы и устройства
Факультет ФЭЛ
Кафедра ЭПУ

К защите допустить

Зав. кафедрой

Потрахов Н.Н.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
МАГИСТРА**

**Тема: РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ
ПЕРОВСКИТ-ПОЛИМЕРНЫХ СВЕТОДИОДОВ, ИЗЛУЧАЮЩИХ В
СИНЕМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН**

Студент		_____	Аношкин С.С.
		<i>подпись</i>	
Руководитель	к.т.н., доцент (Уч. степень, уч. звание)	_____	Смирнов Е.А.
		<i>подпись</i>	
Консультанты	к.х.н. (Уч. степень, уч. звание)	_____	Пушкарев А.П.
	к.т.н., доцент (Уч. степень, уч. звание)	_____	Кострин Д.К.
	доцент (Уч. степень, уч. звание)	_____	Трусов А.О.
		<i>подпись</i>	

Санкт-Петербург

2019

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка 73 стр., 42 рис., 3 табл., 23 ист., 0 прил.

ПЕРОВСКИТЫ, СВИНЦОВО-ГАЛОИДНЫЕ ПЕРОВСКИТЫ, СВЕТОДИОДЫ, PEROLED, ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, СЕГРЕГАЦИЯ

Объектом исследования являются гибридные перовскит-полимерные светодиоды

Цель работы – получение и исследование фотофизических свойств тонких пленок галоидных перовскитов $CsPbCl_xBr_{3-x}$, люминесцирующих в синей области спектра, создание и исследование светодиодов на основе таких пленок.

В настоящей работе рассматриваются структурные и фотофизические свойства свинцово-галоидных перовскитов и их применение в качестве материалов для тонкопленочных светодиодов. Приводятся результаты и показатели, достигнутые на данный момент светоизлучающими устройствами на основе таких материалов, а также анализируются актуальные проблемы и задачи для дальнейшего улучшения характеристик таких устройств. В экспериментальной части работы описывается технология и фотофизические характеристики изготовленных образцов тонких перовскитных и перовскит-полимерных пленок, люминесцирующих в синей области спектра, и светодиодов на основе таких пленок, анализируются полученные результаты.

ABSTRACT

The research subject is hybrid perovskite-polymer light emitting diodes.

The goal of research work is sampling and investigation of photophysical properties of thin halide perovskite films $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ showing blue luminescence, creating and research thin film perovskite-based light emitting diodes.

This paper discusses the structural and photophysical properties of lead-halide perovskites and their use as materials for thin-film LEDs. Results and indicators achieved at the moment by light-emitting devices based on such materials are presented, and current problems and tasks are analyzed to further improve the characteristics of such devices. In the experimental part of the work, the technology and photophysical characteristics of the fabricated samples of thin perovskite and perovskite-polymer films luminescent in the blue spectral region and light-emitting diodes based on such films are described, the results are analyzed.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	8
1	Свинцово-галогидные перовскиты, структура и фотофизические свойства	10
1.1.	Кристаллическая структура перовскита	10
1.2.	Структурные свойства галогидных перовскитов	14
1.3.	Перовскитные квантовые точки (0D)	15
1.4.	Одномерные (1D) галогидные перовскиты	23
1.5.	Двумерные (2D) перовскитные наноструктуры	26
1.6.	Зависимость ширины запрещенной зоны и люминесценции галогидных перовскитов от состава	30
1.7.	Эффект сегрегации в галогидных перовскитах	32
2	Перовскитные светодиоды (peroLED)	33
2.1.	Преимущества peroLED	33
2.2.	Принцип работы peroLED	35
2.3	Типы архитектуры устройств	36
2.4.	Прогресс синих peroLED	37
2.4.1.	Синие peroLED на основе трехмерных (3D) галогидных перовскитов	37
2.4.2.	Синие peroLED на основе двумерных (2D) и квази-двумерных галогидных перовскитов	39
2.4.3.	Синие peroLED на коллоидных перовскитных нанокристаллах (PNC)	43
2.5.	Проблемы и направления развития синих peroLED	46
2.5.1.	Стабильность цвета	46
2.5.2.	Квантовая эффективность люминесценции	48
2.5.3.	Оптимизация структуры устройств	50
3	Экспериментальная часть	51

3.1.	Получение перовскитных пленок $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ методом анионного обмена в паровой фазе	51
3.2.	Получение перовскит-полимерных пленок $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}:\text{PEO}$	54
3.3.	Гибридные перовскит-полимерные светодиоды на основе тонких пленок $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}:\text{PEO}$	58
4	Специальные вопросы обеспечения безопасности технологического процесса изготовления перовскит-полимерных светодиодов	64
4.1.	Опасные и вредные факторы при выполнении технологического процесса изготовления гибридных перовскит-полимерных светодиодов	64
4.2.	Применение химических веществ различных классов опасности	65
4.3.	Осуществление операций с использованием высокотемпературных нагревательных элементов	67
4.4.	Мероприятия, направленные на предотвращение опасных и вредных ситуаций в ходе выполнения работы	68
	Заключение	70
	Список использованных источников	71

ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие светодиоды на основе органических молекул (OLED), квантовых точек (QLED) и перовскитов (peroLED) стремятся заменить хорошо известную, но вредную для окружающей среды и дорогую технологию $A^{III}B^V$. Для диодов, излучающих зеленый и красный свет, была достигнута выдающаяся производительность, в то время как высокая эффективность и стабильность в течение длительного времени для устройств с синей электролюминесценцией (ЭЛ) по-прежнему труднодостижима. Главный недостаток органических синих светодиодов связан с бимолекулярной триплет-поляронной аннигиляцией. Проще говоря, ЭЛ – это результат излучательного затухания экситонов, образованных электронами и дырками, инжектированными в излучающий слой с электродов. В соответствии с квантовой спиновой статистикой, синглетные и триплетные экситоны формируются в соотношении 1:3. Синглетные экситоны, которые также называют «яркими», испытывают быстрое излучательное затухание. В противоположность им триплетные экситоны «темные», поскольку они обладают намного более долгим временем жизни по сравнению с «яркими» и поэтому испытывают в основном безизлучательную релаксацию на тепловых колебаниях молекул. Однако, когда триплетный экситон, расположенный на возбужденной молекуле, передает свою энергию ближайшей заряженной молекуле, на которой локализуется полярон, это приводит к формированию полярона с высокой энергией. Последний в ходе термализации способен разрушать химические связи в молекуле, на которой он находится. Таким образом, помимо квантовой спиновой статистики, диктующей, что эффективность ЭЛ не может превышать 25%, образующиеся многочисленные дефекты в некоторой степени деактивируют синглетные экситоны. Подобные «темные» экситоны отвечают за низкую квантовую эффективность фото- и электролюминесценции в традиционных коллоидных квантовых точках, изготовленных на основе халькогенидов кадмия. В противоположность им, цезиевые свинцово-галоидные перовскиты ($CsPbX_3$; $X = Cl, Br,$

Г) обладают «яркими» триплетными экситонами, энергия которых может настраиваться от 1,72 до 3,1 эВ благодаря варьированию содержания различных анионов галогенов в кристаллической решетке. По этой причине смешанно-галлоидные перовскиты $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($1 \leq x < 3$) с узкополосной эмиссией в диапазоне 410 – 485 нм являются перспективными материалами для разработки электролюминесцентных устройств, излучающих в синей области спектра.

В то же время смешанно-галлоидные перовскиты проявляют фазовую нестабильность из-за миграции анионов (сегрегации) в кристаллической решетке под воздействием облучения светом и в электрическом поле. В результате формируются новые перовскитные домены, обогащенные атомами галогена одного вида. Домены с малой шириной запрещенной зоны (ЗЗ) выступают в качестве экситонных «стоков» и таким образом изменяют положение пика люминесценции и ее интенсивность.

В данной работе рассматриваются свинцово-галлоидные перовскиты, их структурные и фотофизические свойства, прогресс и актуальные проблемы светодиодов на основе таких материалов. В экспериментальной части работы описывается технология изготовления и фотофизические характеристики полученных образцов тонких перовскитных и перовскит-полимерных пленок, люминесцирующих в синей области спектра, и светодиодов на основе таких пленок, анализируются полученные результаты.

1. СВИНЦОВО-ГАЛОИДНЫЕ ПЕРОВСКИТЫ, СТРУКТУРА И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1.1. Кристаллическая структура перовскита

Первый образец минерала с перовскитной структурой, а именно CaTiO_3 , был обнаружен Густавом Розе в Уральских горах в 1839 году. В обобщенном виде перовскит - это структура со стехиометрической формулой ABX_3 , где А и В – это большой и малый катионы, соответственно, а X – это анион, в единой кристаллической структуре, такой как CaTiO_3 (рис. 1). Структурой перовскита может обладать широкий круг соединений. Для новых применений в области фотоники важную роль играют галоидные перовскиты, включающие органическую или неорганическую молекулу в качестве катиона А (например, метиламмоний (MA^+), формаидин (FA^+) или Cs^+), металлический катион В (например, Pb^{2+} или Sn^{2+}) и варьируемый состав галоидных анионов X (Cl^- , Br^- или I^-). В данной работе будут рассматриваться главным образом наноструктуры на основе цезиевых свинцово-галоидных перовскитов $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br},\text{I})_3$, ввиду их хорошего фактора толерантности ($t \approx 1$) и широкого спектра применений в фотонике, фотовольтаике и оптоэлектронике [1].

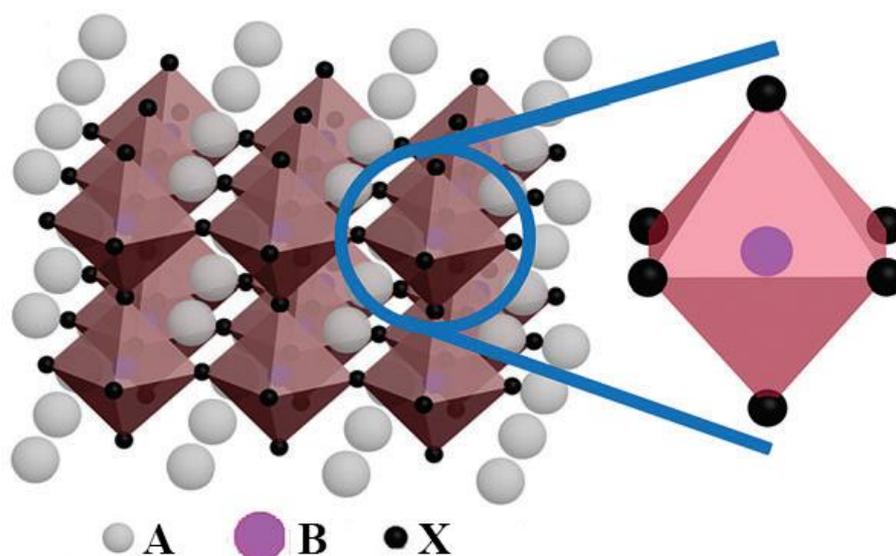


Рисунок 1 – Кристаллическая структура перовскита

Свойства любого материала происходят из особенностей элементарной ячейки - наименьшей группы атомов в материале, представляющей собой периодически повторяющийся фрагмент. К таким свойствам относятся длина связи, угол связи и симметрия. Кроме параметров связи в элементарной ячейке, на длину свободного пробега носителей заряда в оптоэлектронных материалах также влияют объемные и поверхностные дефекты. Таким образом, размер зерна в поликристаллическом материале может использоваться как параметр для оценки некоторых свойств материала. В данной главе будут рассмотрены эффекты, исходящие из особенностей элементарной ячейки и размеров зерен.

В структуре галоидного перовскита катион В располагается в центре октаэдра, состоящего из шести галогенид-ионов ($[BX_6]^{4-}$), как показано на рисунке 1. В идеальном случае, когда катион В намного меньше катиона А, перовскит образует кубическую кристаллическую решетку с координационными числами 12 для А, 6 для В и 8 для X. Но из-за строгих ограничений в ионных радиусах лишь некоторые перовскиты обладают идеальной кубической структурой. Фактор толерантности Гольдшмидта:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)},$$

где r – это радиус соответствующего иона, является мерой степени кристалличности данного соединения. В идеальном случае кубическая кристаллическая решетка обладает значением $t \approx 0,9$. При значениях $t < 0,8$ или $t > 1$, структура обладает пониженной симметрией в форме орторомбической или тетрагональной структуры с меньшими координационными числами. Кубические перовскиты обычно формируются при высоких температурах. Уменьшение температуры приводит к наклону октаэдра и формированию фаз низшей симметрии, включающих тетрагональную, орторомбическую, моноклинную и ромбоэдрическую. Теоретические расчеты показали, что более высокая симметрия коррелирует с большим вкладом p -орбитали катиона В в минимум

зоны проводимости, что приводит к большему спин-орбитальному расщеплению минимума зоны проводимости и, следовательно, уменьшению ширины ЗЗ [2].

Обычно перовскиты кубической фазы демонстрируют наименьшую ширину ЗЗ и наибольшую проводимость. Например, для $[\text{PbI}_6]^{4-}$ максимум валентной зоны (МВЗ) включает антисвязывающее $\text{I}(5p)\text{--Pb}(6s)$ взаимодействие, в то время как минимум зоны проводимости (МЗП) формируется из антисвязывающих орбиталей $\text{I}(5p)\text{--Pb}(6p)$ с преобладающим характером атомной орбитали $\text{Pb}(6p)$ (рис. 2). Поэтому ширина ЗЗ напрямую связана ионами В и Х ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), что экспериментально доказано [3].

При облучении светом смешанно-галоидные перовскиты демонстрируют фотоиндуцированную сегрегацию, т.е. эффект Хоука. Бисшарк предположил, что неоднородность состава приводит к фазовой нестабильности. Мобилизованные при облучении ионы индуцируют искажение кристаллической решетки, что повышает энтальпию состава. Это приводит возникновению двух (вместо одного) минимумов свободной энергии. На примере перовскита $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ такая модель показывает, что существование неоднородности состава до облучения при облучении будет способствовать формированию обогащенных иодом доменов вследствие меньшей ширины их ЗЗ. В результате однородность состава важна для фотостабильности галоидных перовскитов.

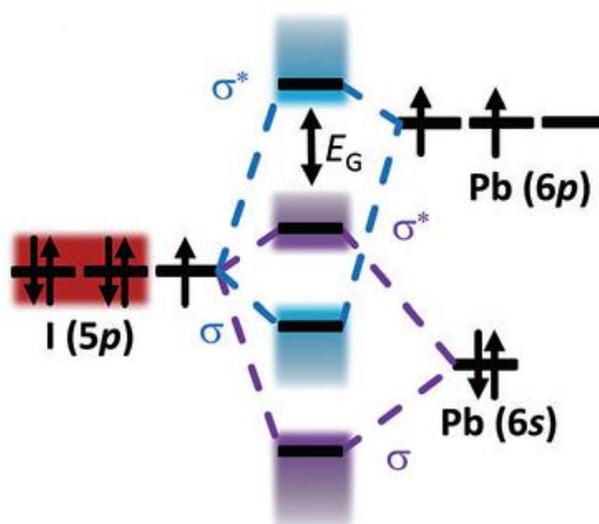


Рисунок 2 - Связывающие (σ) и антисвязывающие (σ^*) орбитали для структуры MAPbI_3

Хотя катион А играет роль противоиона для баланса заряда, он может также косвенно влиять на ориентацию октаэдра за счет стерических и кулоновских взаимодействий. Например, при замене катиона А с формамидина на метиламмоний и затем на цезий в трийодидном перовските, значение диэдрального угла изменяется с $179,9^\circ$ на $163,6^\circ$ и затем на $153,2^\circ$ с изменением значений ширины ЗЗ с 1,48 эВ на 1,51 эВ и на 1,67 эВ для FAPbI_3 , MAPbI_3 и CsPbI_3 , соответственно. Когда катион А обладает несимметричной структурой (например, в случае метиламмония), он может проявлять постоянный дипольный момент. Динамическая переориентация катиона А в пределах кубооктаэдрической галоидной решетки может реагировать на внешние возмущения, что серьезно влияет на диэлектрические свойства галоидного перовскита. Кроме того, посредством катиона А может быть подавлен эффекта Хоука. После замены МА на FA или Cs, стабильность смешанно-галоидных перовскитов была улучшена [4].

Галоидные перовскиты обладают высокой устойчивостью к дефектам: даже высокая внутренняя плотность дефектов имеет лишь небольшое отрицательное влияние на мобильность (μ) и время излучения (τ). Высокую устойчивость к дефектам у галоидных перовскитов можно объяснить локализацией максимума валентной зоны на антисвязывающей орбитали между атомом Pb

и атомом галогена (рис. 2), поскольку полупроводники с антисвязывающими энергетическими уровнями в верху валентной зоны устойчивы к дефектам. Благодаря высокой устойчивости к дефектам даже поликристаллические галогенидные перовскиты демонстрируют отличные оптоэлектронные свойства. Тем не менее, избавление от дефектов необходимо для оптоэлектронных устройств, так как монокристаллические полупроводники обычно показывают лучшие характеристики по сравнению с поликристаллическими аналогами из-за меньшего количества границ кристаллов и более однородной структуры. Например, концентрация ловушек в монокристаллическом MAPbI_3 на пять порядков ниже, чем в поликристаллических материалах.

1.2. Структурные свойства галогенидных перовскитов

Поскольку заряд отдельных компонентов галогенидных перовскитов вдвое меньше, чем у оксидных перовскитов, таких как SrTiO_3 , галогенидные перовскиты как правило обладают намного меньшей энергией кристаллической решетки. Это приводит не только к меньшим температурам плавления, но и, что важнее, к меньшим значениям энергии формирования точечных дефектов. Следовательно, галогенидные перовскиты по своей природе обладают высокой концентрацией дефектов кристаллической решетки (до нескольких процентов). В большинстве полупроводников такие дефекты приводят к разрешенным электронным состояниям внутри ЗЗ, выполняющими функцию центров рекомбинации носителей заряда, что резко уменьшает квантовый выход ФЛ. Однако некоторые теоретические исследования предполагают, что точечные дефекты в галогенидных перовскитах приводят не к формированию внутрizonных состояний, а скорее к образованию состояний внутри зоны проводимости и валентной зоны или центров захвата свободных зарядов, близких к этим зонам и функционирующих как слабые центры рекомбинации. Такая нечувствительность галогенидных перовскитов к дефектам подразумевает, что, в отличие

от типичных полупроводниковых частиц для оптоэлектроники, при изготовлении перовскитных наноструктур с высоким уровнем люминесценции не требуются сложные стратегии синтеза.

Галоидные перовскитные наноматериалы могут быть получены при помощи различных технологических подходов «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Прежде всего, можно использовать лиганды (различные алифатические амины и/или кислоты) для предотвращения агломерации и контроля роста при синтезе перовскитной наноструктуры. Обычно такими веществами являются галоиды аммония со средними и длинными цепочками углеводов, например, октиламмоний (ОА), галоиды олеиламмония или же средне- и длинноцепочечные карбоновые кислоты. В отличие от низкомолекулярных катионов МА, которые включаются в пустоты между общими углами октаэдра $[PbX_6]^{4-}$, формируя структуру перовскита, длинные алкильные цепочки не могут проникать внутрь структуры. Как правило, в структуру встраивается лишь полярный конец молекулы, в то время как неполярная цепочка остается снаружи. В результате поверхностно-активные вещества ограничивают рост наночастиц галоидных перовскитов, а также их агрегацию. Синтез с использованием таких веществ позволяет получать, помимо объемных (3D) структур, разнообразные нольмерные (0D), одномерные (1D) и двумерные (2D) перовскитные наноматериалы. Такие оптически активные материалы могут применяться в светодиодах, лазерах, солнечных батареях, фотодетекторах и полевых транзисторах. В следующих разделах будут рассмотрены фотофизические и структурные свойства галоидных перовскитных материалов в зависимости от их размерности.

1.3. Перовскитные квантовые точки (0D)

Нольмерные наноразмерные галоидные перовскиты наследуют невосприимчивость к структурным дефектам и простую настройку ширины ЗЗ и показывают высокий квантовый выход узкополосной ФЛ. Простые растворные

технологии позволяют быстро и экономично изготавливать подобные материалы и устройства на их основе для широкого круга применений. Кроме того, 0D галоидные перовскиты могут комбинироваться с другими функциональными материалами для достижения более широких оптических, электрических и каталитических свойств. Синтез галоидных перовскитных квантовых точек закладывает основу для получения 1D и 2D материалов посредством незначительных изменений в технологическом процессе. Перовскитные квантовые точки можно легко нанести в виде тонкой пленки – активного слоя солнечной ячейки или фотодетектора. В результате влияния квантового размерного эффекта и пассивации поверхности лигандами перовскитные квантовые точки показывают высокий квантовый выход, что обуславливает их использование в светодиодах. Сочетание высокого квантового выхода ФЛ и наносекундного масштаба времени жизни носителей заряда в перовскитных нанокристаллах позволило расширить полосу частот модуляции при передаче данных с помощью видимого света (VLC) и нашло применение в твердотельном освещении (SSL), что показало их потенциал в системах двойного функционала, сочетающих технологии VLC и SSL, с хорошей яркостью и высокой скоростью передачи данных. Соответственно, 0D квантовые точки привлекают значительное внимание среди галоидных перовскитных наноструктур.

Одной из технологий получения перовскитных квантовых точек является лиганд-опосредованное осаждение (LARP) – получение наночастиц галоидного перовскита путем смешивания растворенных прекурсоров перовскита и поверхностных лигандов с антирастворителем (т.е. растворителем, в котором перовскит слабо растворяется). При этом частицы галоидного перовскита быстро осаждаются с сохранением определенного размера и морфологии поверхности. Синтез гибридных галоидных перовскитных квантовых точек и галоидных перовскитных наноструктур в целом был открыт в 2014 году Шмидтом и соавторами (рис. 3). Простой растворный метод включает добавление перовскитных прекурсоров в DMF в раствор бромиды октадециламмония в ок-

тадецене (ODE) в присутствии олеиновой кислоты при 80 °С. Аммониевые катионы с длинными алкильными цепочками играют роль защитного агента, ограничивая рост перовскитных наночастиц по всем трем направлениям. Когда соотношение бромидо октадециламмония к MABr составляет 1:1, 3:2 и 7:3, квантовые точки излучают свет на длинах волн 529, 526 и 524 нм со значениями FWHM 26, 24 и 23 нм, соответственно. Когда бромид октадециламмония был заменен бромидом октиламмония, квантовые точки показали лучшую структурную однородность, что показывает влияние поверхностных лигандов на размер квантовых точек. Полученные квантовые точки показали квантовый выход ФЛ порядка 20% и стабильность в твердой фазе в течение месяцев. При использовании квантовых точек в качестве ЭЛ материала, уровень наблюдаемой ФЛ был сопоставим с объемным кристаллическим материалом. Протокол синтеза был оптимизирован за счет отказа от использования олеиновой кислоты и установления соотношения между компонентами OABr/MABr/PbBr_2 2.4/1.6/1. За счет этого квантовая эффективность 0D MAPbBr_3 была улучшена до 80% [5].

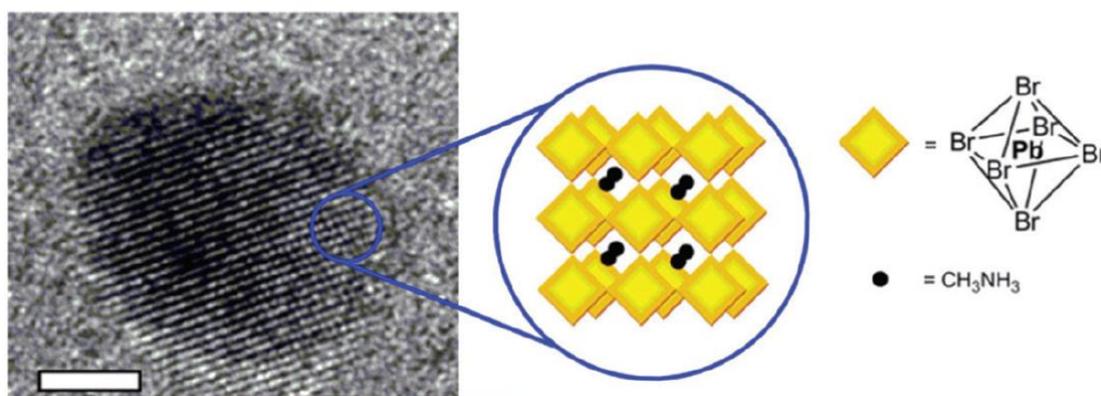


Рисунок 3 – Снимки ПЭМ квантовых точек MAPbBr_3 , шкала масштаба 2 нм

По аналогии с методом Шмидта Жанг и соавторы получили квантовые точки MAPbBr_3 со средним диаметром $3,3 \pm 0,7$ нм и эмиссией на длине волны 515 нм при FWHM 21 нм за счет смешивания прекурсоров MAPbBr_3 в DMF, *n*-октиламина и олеиновой кислоты в толуоле. По сравнению с объемным материалом квантовые точки показали смещение спектра в синюю область на

~30 нм и вдвое более короткое время жизни ФЛ в результате рекомбинации образованных экситонов. В добавок, квантовые точки MAPbBr_3 показали большее значение энергии экситонной связи (~375 мэВ) по сравнению с объемным материалом (~65 мэВ), что может быть причиной высокого квантового выхода ФЛ. Более того, по результатам было сделано предположение, что ФЛ в квантовых точках происходила за счет того, что рекомбинировали экситоны, а не свободные носители заряда из-за высокой стабильности экситонов в квантовых точках при комнатной температуре. Кроме того, синтетический метод также можно применить к другим галогенидным составом (Cl, Br и I). В результате спектры поглощения и ФЛ квантовых точек можно задать в диапазоне от 407 до 734 нм с малым значением FWHM (20-50 нм), что демонстрирует их огромный потенциал в сфере средств визуального отображения информации (рис. 4). За счет ввода раствора DMF, содержащего прекурсоры и поверхностно-активные вещества, группа Рогача получила квантовые точки MAPbBr_3 с размерами от 1,8 и 3,6 нм путем варьирования температуры смешивания растворов от 0 до 60 °C. Синтез при более низкой температуре приводит к меньшему диаметру квантовых точек. В результате пик эмиссии можно задавать в диапазоне от 475 до 520 нм при значении квантового выхода 93% без изменения состава за счет квантового размерного эффекта [6].

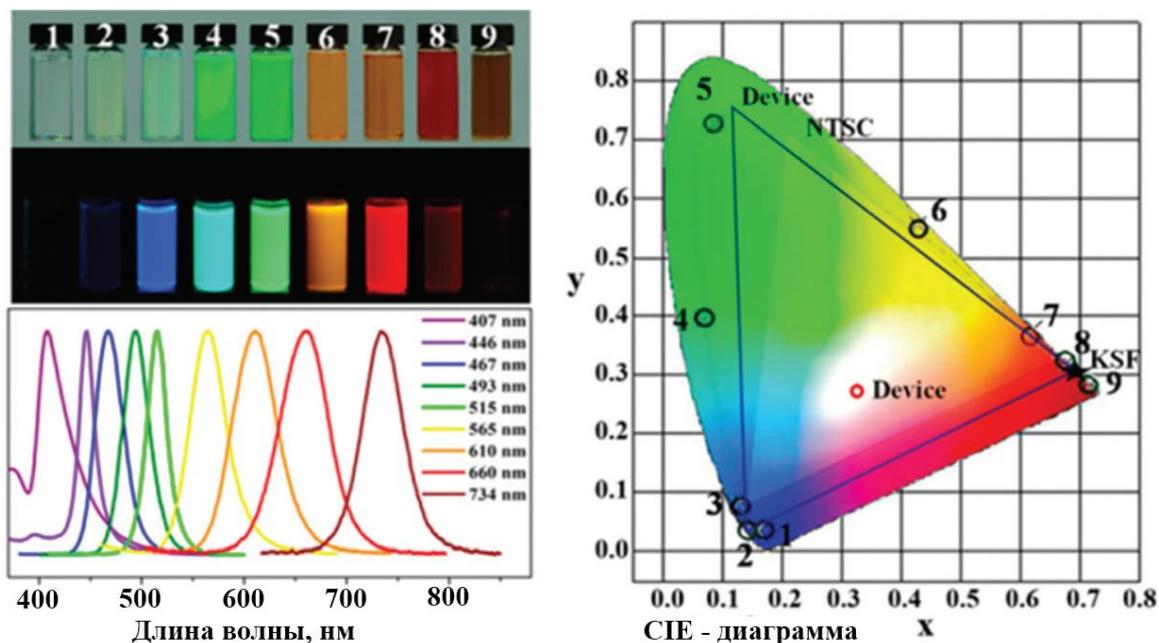


Рисунок 4 - Фотографии, спектры ФЛ и цветовая диаграмма MAPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ и I)

Измерения ФЛ во времени показали необычное явление. Оно заключается в том, что время жизни квантовых точек меньшего размера длилось дольше, чем точек большего размера. Это необычное наблюдение отнесли к влиянию интеграла перекрытия волновых функций электронов и дырок и большей электрической проницаемости в оптическом диапазоне для малых частиц. Результаты, полученные группой Рогача, также демонстрируют, что длина волны ФЛ может быть задана за счет размера квантовых точек. В соответствии с этим, Хассан и соавторы продемонстрировали зависимость между структурой и оптическими свойствами квантовых точек MAPbI_3 (рис. 5). Первоначально квантовые точки PbI_2 были получены путем введения иодид-аминного комплекса в раствор свинцово-олеатного комплекса (2 мМ) в ODE. Квантовые точки PbI_2 с диаметрами 3.8 ± 0.4 , 5.3 ± 0.5 , и 9.7 ± 0.3 нм выросли за временные промежутки 5, 15 и 30 минут, соответственно. Затем квантовые точки PbI_2 разных размеров подверглись воздействию MAI и/или длинноцепочечного иодида аммония при 50°C в течение 30 с, чтобы преобразоваться в квантовые точки MAPbI_3 разных размеров. Кроме того, путем контроля соотноше-

ния МАІ и иодида олеиламмония число слоев (n) квантовых точек можно регулировать и получать $n = 1, 2$ или 3 . При $n = 3$ длина волны первого экситона 585, 592 и 599 нм для размеров 3.5, 5.5 и 10 нм, соответственно. При диаметре 5,5 нм пик поглощения соответствует длинам волн 505, 565 и 593–600 для $n = 1, 2$ и 3 , соответственно. Более того, с увеличением длины углеводородной цепи молекул поверхностно-активного вещества пик поглощения смещается в сторону больших длин волн [7].

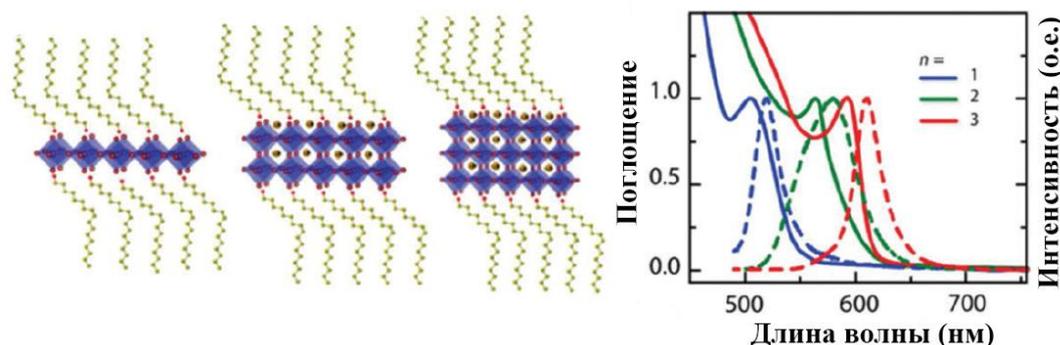


Рисунок 5 - Схематичное изображение квантовых точек MAPbI_3 и соответствующих им спектров поглощения и ФЛ для разного числа слоев

Из-за лучшей стабильности неорганических галоидных перовскитов они выглядят более многообещающе для использования в светоизлучающих устройствах по сравнению с органическими. В 2015 году Протесеску и соавторы продемонстрировали синтез полностью неорганического галоидного перовскита CsPbBr_3 методом горячей инъекции (рис. 6). В ходе такого процесса свинцовые галоиды растворяются в 1-октадецене (ODE) вместе с органическими лигандами (например, олеиламин и олеиновая кислота). Затем раствор перемешивается в азоте при определенной температуре, в ходе чего добавляется раствор олеата цезия (Cs-OA). Далее замешанный раствор остужается в ледяной ванне. Осаждающиеся частицы собираются и очищаются неполярными растворителями, такими как толуол и гексан. Коллоидальный раствор перовскитных наночастиц получается при равномерном распределении осажденных частиц в неполярном растворителе. Протесеску и соавторы достигли успеха в синтезе излучающих синий свет перовскитных наночастиц методом

горячей инъекции, получив серию коллоидальных $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ ($0 < x < 1$). В ходе синтеза CsBr (по аналогии MABr в MAPbBr_3) не может быть использован в качестве прекурсора из-за плохой растворимости. Чтобы решить эту проблему, авторы синтезировали из Cs_2CO_3 Cs-олеат, обладающий лучшей растворимостью и подходящий в качестве прекурсора. Кроме того, за счет варьирования галоидного компонента, можно получить перовскитные квантовые точки с настраиваемым спектром излучения, квантовым выходом 90% и диаметром между 4 и 15 нм. Как и в случае метиламмониевых перовскитов, ширина CsPbBr_3 увеличивается с уменьшением диаметра. Что еще более примечательно, Куно и соавторы сообщили, что Стоксов сдвиг частоты в нанокристаллах CsPbBr_3 уменьшается с ростом диаметра. Аккерман и соавторы расширили работу в области всех неорганических галоидных перовскитов, меняя галогенид-ион за счет реакции анионного замещения, чтобы получить цезиевые свинцово-галоидные перовскиты с различным составом. В своей работе авторы описывают реакцию замещения атома галогена как динамический процесс, который происходит в растворе (рис. 7). Таким образом смешивание перовскитных квантовых точек с другими галоидными композитами приводит к усреднению состава композита и изменению параметров его эмиссии. Другие группы писали про аналогичный обмен галоидов в квантовых точках и пленках CsPbBr_3 . С помощью модифицированного метода LARP были получены неорганические перовскитные квантовые точки CsPbX_3 с диаметром ~ 11 нм и спектрами излучения от 400 до 650 нм. Полученные таким образом квантовые точки показали такие же значения квантового выхода, как и полученные методом горячей инъекции, спектр ФЛ с FWHM от 12 до 39 нм. Квантовые точки CsPbBr_3 показали энергию связи экситона ~ 40 мэВ и энергию оптического фонона 4.6 мэВ, оба эти значения на порядок ниже значений для квантовых точек MAPbBr_3 . Излучательные и безызлучательные времена жизни в квантовых точках CsPbBr_3 имеют порядок наносекунд, и более короткое время излучательной рекомбинации по сравнению с безызлучательной должно обеспечивать высокий квантовый выход [8].

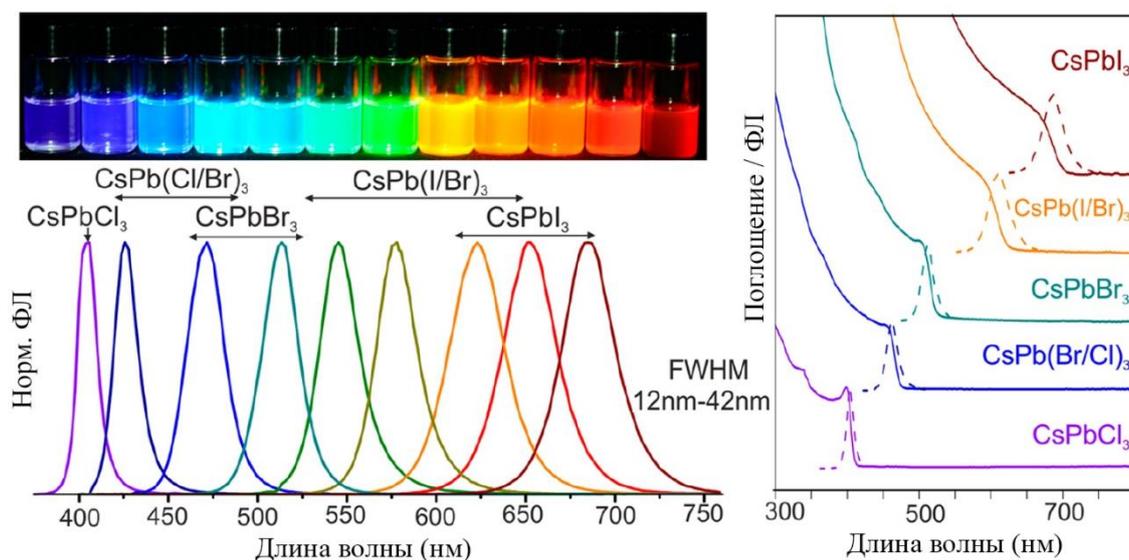


Рисунок 6 – Фотографии и спектры ФЛ и поглощения квантовых точек CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ и I)

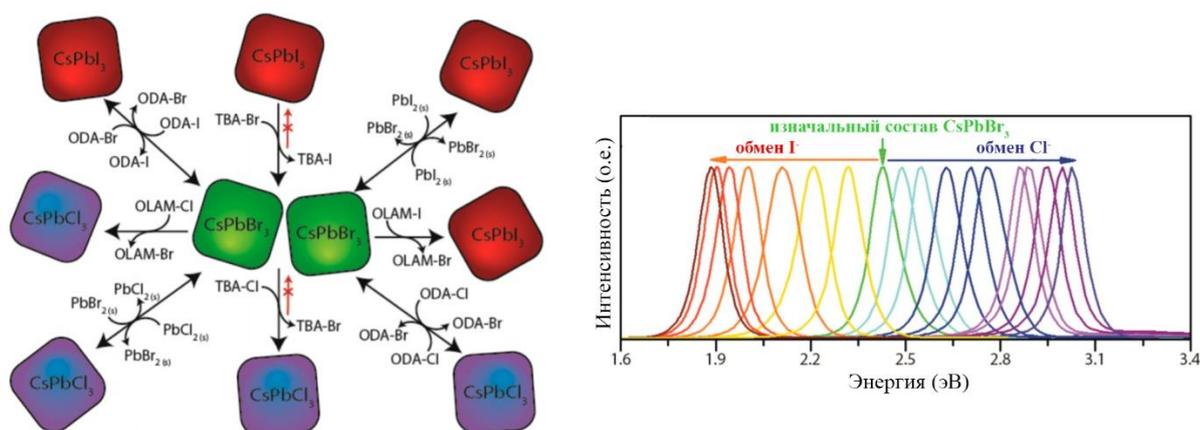


Рисунок 7 – Маршруты синтеза и спектры ФЛ при обмене галоидных анионов в квантовых точках CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ или I)

Благодаря высокому квантовому ФЛ выходу исследования квантовых точек на основе галоидных перовскитов фокусируются в основном на их применении в качестве люминофоров, например, в сфере дисплеев. Желательно, чтобы эти квантовые точки можно было наносить в виде тонких пленок для изготовления полноценных слоистых оптоэлектронных устройств, например, светодиодов. Кроме того, низкая стабильность на воздухе и при высокой влажности - все еще ключевая проблема. Большая площадь поверхности 0D частиц делает их более склонными к деградации. Одна из стратегий решения данной

проблемы – внедрение перовскитных квантовых точек в полимер. Инкапсулирование квантовых точек MAPbBr_3 с кремний-содержащим полимером привело к улучшению стабильности на влажном воздухе без потери квантового выхода ФЛ. Инкапсуляция не только улучшает термическую и фото-стабильность галоидно-перовскитных квантовых точек, но и препятствует анионному обмену между областями квантовых точек с разным составом.

Помимо этого, более высокая стабильность неорганических галоидных перовскитов делает эти материалы интересными для применений в фотохимической и фотокаталитической областях. Например, сообщалось о фотокаталитическом снижении уровня CO_2 квантовыми точками CsPbBr_3 на подложке из оксида графена. Более того, Чен и соавторы недавно опубликовали фотокаталитическое получение поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDOT) из трехзвенных полимеров EDOT с помощью квантовых точек CsPbI_3 . Кубическую кристаллическую структуру квантовых точек CsPbI_3 можно сохранить, добавив в суспензию бензохинон в качестве акцептора электронов. Фотокаталитическая полимеризация открывает новый путь получения композита $\text{CsPbI}_3/\text{PEDOT}$, сохраняющего стабильность, для новых оптоэлектронных материалов и устройств [9].

1.4. Одномерные (1D) галоидные перовскиты

Одномерные (1D) материалы обладают двумя наноскопическими и лишь одним макроскопическим измерением. Благодаря изначально высокому соотношению, 1D материалы не только удерживают квантовый размерный эффект в двух измерениях, но также могут формировать перколяционную проводящую сеть, подходящую для многих применений благодаря гибкости и воздухопроницаемости. Процесс кристаллизации галоидного перовскита в растворе зависит от многих факторов, включая концентрацию прекурсора, поверхностно-активных веществ, температуры и времени реакции и т.д., следовательно, различные одномерные структуры перовскита можно получить, модифицируя процессы получения квантовых точек. Например, Ахарон и соавторы

получили наностержни MAPbX_3 ($X = \text{Br}$ и/или I) путем добавления раствора прекурсора перовскита (1 М PbX_2 и 0,63 М MAX в DMF , соответственно) в раствор иодида октиламмония (ОАИ) в октадецене (ODE) в присутствии олеиновой кислоты при 83 °С (рис. 8 и 9). Снимки ПЭМ показывают, что при отсутствии ОАИ были получены только объемные материалы, в то время как квантовые точки наблюдаются при отсутствии олеиновой кислоты. Эти наблюдения показывают, что ОАИ подавляет рост MAPbX_3 . При соотношении ОАИ/олеиновая кислота 0,25 можно наблюдать и квантовые точки, и наностержни. Наконец, рост исключительно наностержней был достигнут при соотношении 0,186. В случае с цезиевыми аналогами, для получения наностержней CsPbBr_3 раствор прекурсора Cs-олеата с PbBr_2 (0,4 М в DMF) был добавлен в раствор олеиламина в ODE в присутствии олеиновой кислоты при 80 °С. Полученные наностержни показали эмиссию на 475 нм благодаря ширине ~ 3 нм, что меньше, чем боровский радиус экситона (~ 7 нм).

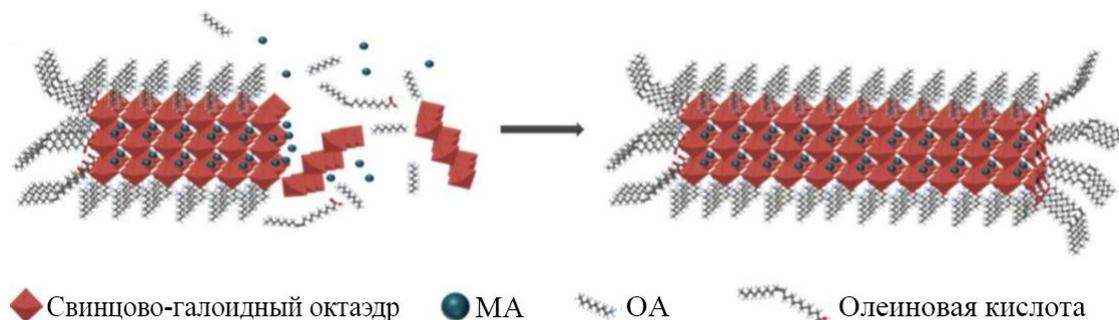


Рисунок 8 – Схематичное изображение формирования наностержней MAPbX_3

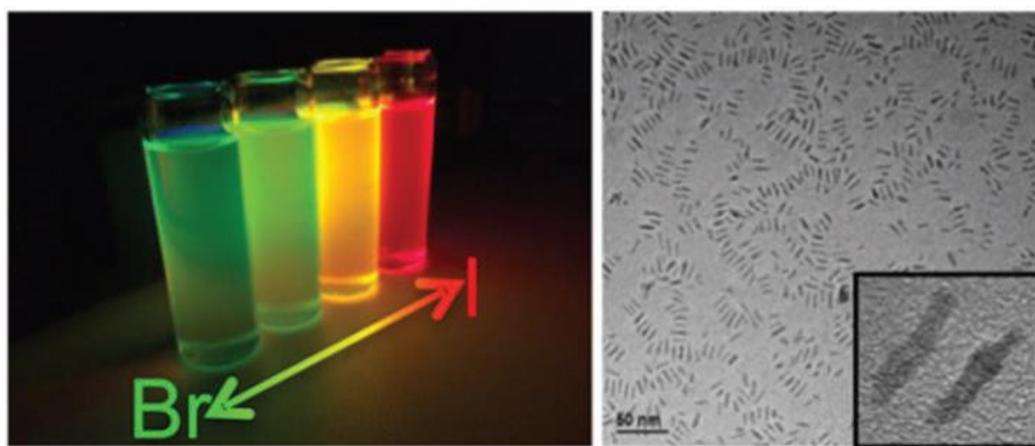


Рисунок 9 – Фото и ПЭМ-изображение наностержней $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$

Примечательно, что и ширину ЗЗ, и длину наностержней CsPbBr_3 можно контролировать за счет добавления различного количества галогенидов водорода HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ и I). Изменение ширины ЗЗ обусловлено обменом галогенид-ионов. При этом влияние на длину приписывается аммонии, полученному в результате присоединения к олеиламину водорода (протонирования) при взаимодействии с молекулами галогенид-водорода (рис. 9) [10].

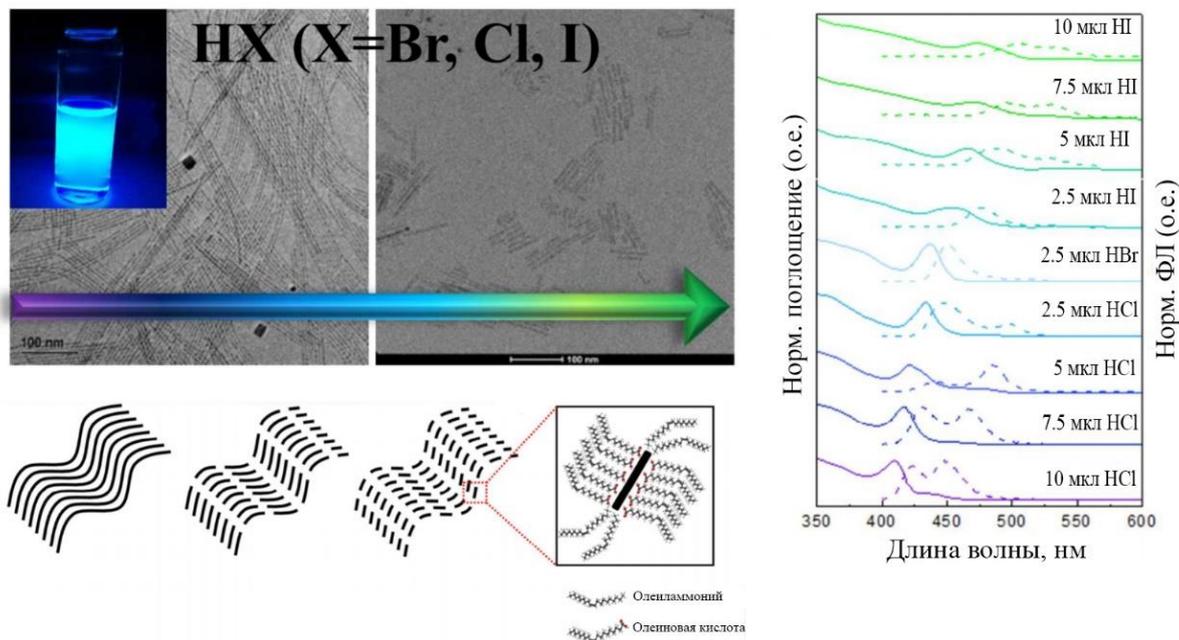


Рисунок 9 – Влияние галогенида водорода на морфологию нановолокна MAPbX_3 (слева) оптическая спектроскопия (сплошные линии), спектры ФЛ (пунктирные линии) MAPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ и I) (справа)

Еще один важный фактор, определяющий морфологию галогенидных перовскитных наноматериалов – это время реакции. Получение 0D перовскитных квантовых точек протекает путем стремительного охлаждения реагирующей смеси за счет уменьшения температуры после смешивания растворов прекурсоров. Типичные масштабы временных промежутков между смешиванием растворов и охлаждением – в пределах нескольких секунд. Однако, при увеличении временного интервала до 10 минут и более наностержни без труда формируются. Кроме того, ширину 3D наностержней можно настроить путем галлоидного обмена, а толщину – за счет переосаждения из раствора. Чен и соавторы обнаружили, что морфология наноматериалов также зависит от состояния прекурсоров перед реакцией. Авторы получили материалы CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ и I) с помощью сольвотермического метода. Прекурсоры нагревались до высоких температур, вместе с предварительным растворением были получены наностержни. Когда прекурсоры просто смешивались, образовывались нанокубы.

1.5. Двумерные (2D) перовскитные наноструктуры

Двумерные наноматериалы обладают плоской структурой с длинами граней до микро-масштаба и толщиной в один или несколько атомных слоев. Благодаря такой уникальной структурной особенности 2D наноматериалы обладают беспрецедентными физическими, оптическими, электрическими и химическими свойствами. Во-первых, 2D материалы обладают двумя макроскопическими и лишь одним наноскопическим измерениями. Поскольку для достижения квантового размерного эффекта достаточно уменьшить всего одно измерение до нанометровых размеров меньше боровского радиуса, при точном контроле толщины 2D наноматериалы демонстрируют прекрасную однородность поглощения и излучения. Во-вторых, одноатомная толщина 2D материалов наделяет их оптической прозрачностью, большой удельной поверхностью, а также позволяет регулировать свойства путем модификации поверх-

ности, допинга элементов и создания дефектов/напряжений, что важно для изготовления устройств, решающих специфические задачи. В-третьих, такая структура кристаллической решетки прекрасна для применения в солнечных батареях и конденсаторах. Для получения качественных 2D пленок используются простые растворные технологии: центрифугирование, пульверизация и т.д. В результате было разработано множество протоколов по контролю толщины 2D галоидных перовскитов [11].

Типичная морфология 2D материалов – нанопластины. Получение нанопластин галоидных перовскитов, как и в случае квантовых точек, может проходить через различные растворные технологии или методы синтеза из паровой фазы. Однако, растворные процессы на сегодняшний день используются чаще благодаря относительной простоте и скорости их реализации. Доу и соавторы получили нанопластины MAPbX_3 толщиной в один слой на подложках Si/SiO_2 за счет контроля их кристаллизации в DMF (рис. 10).

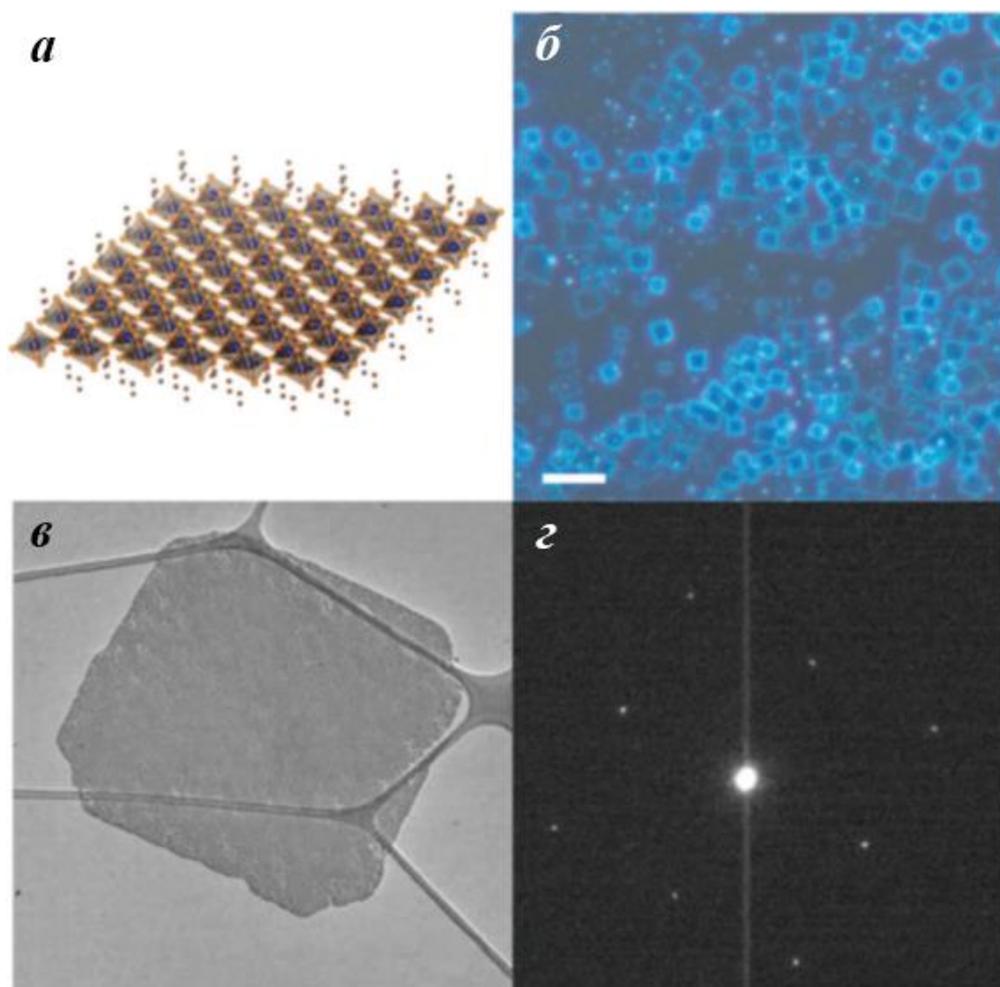


Рисунок 10 – Структура нанопластины MAPbX_3 : *a* – схематичное представление; *б* – снимок с оптического микроскопа; *в* – изображение с ТЭМ; *г* – дифракция электронов выборочного участка

В 2016 году Вейдман и соавторы с помощью метода LARP получили нанопластины. При прикапывании раствора перкурсоров перовскита, октиламмония и бутиламмония в DMF в толуол нанопластины формировались за секунды (рис. 11). За счет варьирования соотношения прекурсоров были синтезированы однослойные и двухслойные нанопластины перовскита. Замена компонентов перовскита позволяет контролировать спектры поглощения и эмиссии в пределах между 2,2 эВ (564 нм) и 3,7 эВ (335 нм). Нанопластины CsPbX_3 с толщинами 3-5 монослоев были получены с использованием подхода коллоидного синтеза. Все эти подходы дают хороший контроль толщины вплоть до нескольких атомных слоев, но ограничиваются получением тонких

структур. Используя аналогичный метод, группа Банерджи варьировала толщину пластин MAPbBr_3 в пределах от одного до шести слоев за счет регулирования концентрации и длины углеводородных цепочек аммониевого катиона (блокирующего рост лиганда) от 4 до 18 атомов углерода. С увеличением числа углерода во все более тонких пластинках наблюдались более низкий коэффициент диффузии экситонов и энтальпия агрегации молекул лиганда наряду со сдвигом пика эмиссии в область меньших длин волн [12].

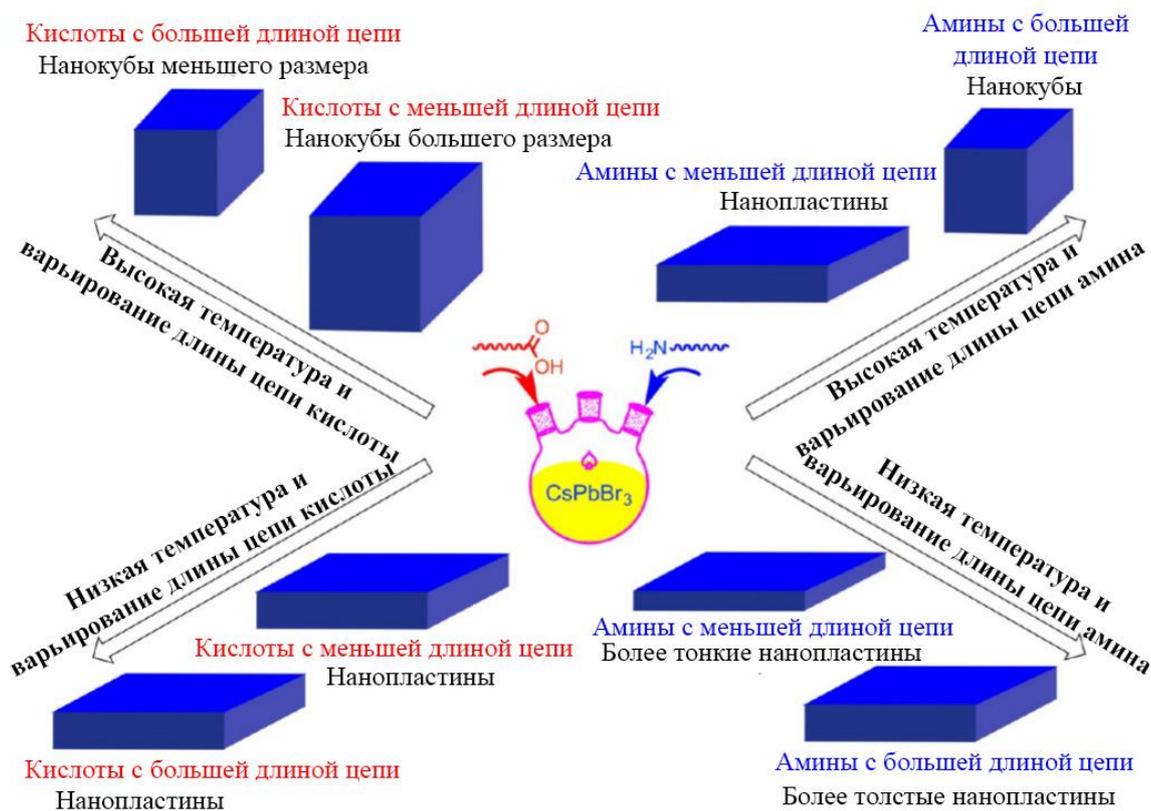


Рисунок 11 – Схематичное представление влияния лигандов на морфологию наноструктур CsPbBr_3

Необходимо отметить, что квантовый размерный эффект может наблюдаться и в 2D структурах, поскольку для этого необходимо уменьшение лишь одного измерения нанобъекта до значения меньше боровского радиуса экситона. Таким образом, спектр излучения не зависит от роста нанопластины по двум макроразмерным измерениям.

1.6. Зависимость ширины запрещенной зоны и люминесценции галоидных перовскитов от состава

Оптические характеристики перовскитов можно варьировать за счет изменения аниона X^- , благодаря зависимости энергетических характеристик зоны проводимости и валентной зоны материалов $APbX_3$ от силы ионной связи, убывающей в последовательности $Pb-Cl > Pb-Br > Pb-I$ в соответствии с электроотрицательностью галогенов. Значения ширины запрещенной зоны для структур $MAPbX_3$, где положения X занимают галоидные атомы одного вида, заметно отличаются: 3,09 эВ для $X = Cl$, 2,32 эВ для $X = Br$ и 1,7 эВ для $X = I$, но весьма близки к аналогичным значениям для $CsPbX_3$: 3,0 эВ для $X = Cl$, 2,39 эВ для $X = Br$, и 1,73 эВ для $X = I$. Для $MAPbX_3$ эти значения энергии соответствуют синему крылу пика эмиссии (рисунок 12а) и хвосту поглощения около 400, 530 и 730 нм, соответственно (рисунок 12б). Кроме того, положения пиков излучения и поглощения можно точно задавать за счет использования бинарных смесей разных галогенов. Было показано, что в структурах с таким смешанным составом, например, $MAPb(I_{1-x}Br_x)$, где $0 < x < 1$, возможно получение произвольно заданной в определенных пределах ширины запрещенной зоны, а, значит, пика излучения и хвоста поглощения. Поскольку по расчетам энергетические состояния, вносимые большим катионом, далеки от краев энергетических зон, A^+ слабо влияет на электронную структуру перовскита и играет роль элемента, стабилизирующего кристаллическую решетку.

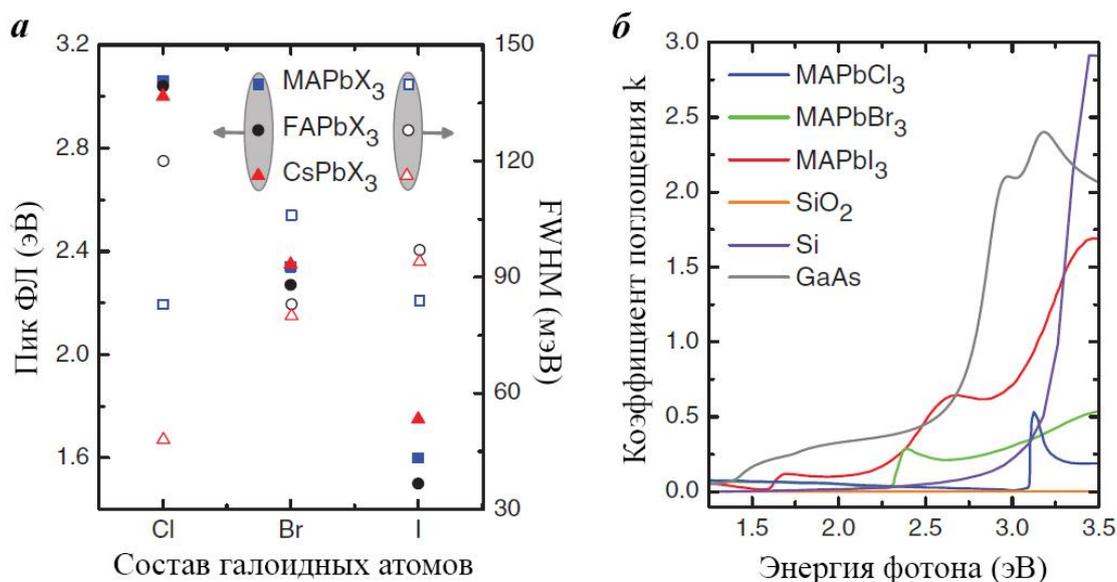


Рисунок 12 – Оптические свойства галоидных перовскитов: *a* – пики ФЛ и FWHM для пленок моногалоидного бромного, хлорного и иодного перовскита в кубической фазе; *b* – коэффициент поглощения *k* для трех часто используемых составов перовскита - MAPbCl₃, MAPbBr₃, MAPbI₃ и для SiO₂, Si, и GaAs

Важная особенность излучения в галоидных перовскитах – его экситонная природа. Различные исследования приводят противоречивые значения энергий связи экситонов Ванье-Мотта: примерно 41 мэВ для MAPbCl₃, 15–40 мэВ для MAPbBr₃, и 5–15 мэВ для MAPbI₃. Неопределенность в значениях можно объяснить различиями в методах получения исследуемых образцов и их морфологии. Однако, эти значения можно слегка увеличить за счет сжатия кристаллической решетки путем введения катиона Cs⁺ вместо органического катиона. Энергии связи экситона для перовскитов CsPbCl₃ и CsPbBr₃ составляют 72 и 38 мэВ, соответственно. Таким образом, в большинстве перовскитных структур экситоны способны существовать при комнатной температуре и генерируют эффективную узкополосную ФЛ в широком спектральном диапазоне (рис. 12*a*), что полезно для многих применений в области фотоники [1].

1.7. Эффект сегрегации в галоидных перовскитах

Как упоминалось выше, существенное влияние на оптические свойства свинцово-галоидных перовскитов можно оказывать путем синтеза гетерогалогенидных структур $\text{APbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ или $\text{APbBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($0 < x < 3$). Однако подобные структуры демонстрируют обратимую (восстанавливается в темноте) миграцию ионов под влиянием облучения светом. Так, тонкие пленки $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ показывают формирование обогащенных бромом и иодом доменов при крайне низких интенсивностях облучения (< 100 мВт/см²). Последние ведут себя как центры захвата для электрон-дырочной рекомбинации. По этой причине в течение минуты происходит ослабление эмиссии на 1,85 эВ и нарастание нового, смещенного сторону красного, ФЛ сигнала на 1,68 эВ, интенсивность которого возрастает под постоянным облучением. К тому же, эффект сегрегации вызывает обратимое изменение величины коэффициента поглощения возле границы запрещенной зоны более чем на три порядка. Драгута и соавторы показали влияние мощности облучения на скорость разделения фаз в $\text{MAPb}(\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5})_3$. Эффект сегрегации перспективен для динамической спектральной настройки перовскитных наноструктур в зависимости от интенсивности, что является необычным механизмом для традиционных материалов нанопотоники. С другой стороны, такой эффект нежелателен для создания светодиодов, излучающих монохромный свет, поэтому необходимы подходы по подавлению этого явления.

2. ПЕРОВСКИТНЫЕ СВЕТОДИОДЫ (PEROLED)

2.1. Преимущества perOLED

В современном информационном обществе технология дисплеев относится к основным, определяющим удобство и качество жизни человека. Одни из главных компонентов в дисплеях – светодиоды, задачами которых является достижение высоких значений чистоты цвета, разрешения и эффективности, не говоря о стабильности в течение долгого времени, необходимой для коммерческого успеха дисплеев. Органические светодиоды (OLED) достигли высокой эффективности и широко используются на рынке дисплейных технологий: в OLED-телевизорах, мобильных телефонах, смарт-часах и т.д. Но у них есть и объективные недостатки – узкая цветовая гамма и низкая чистота цвета, поскольку спектр излучения органических флуорофоров достаточно широкий. Более того, OLED, как правило, изготавливаются с помощью термического вакуумного осаждения, что не очень подходит для экономически выгодного производства в больших объемах. Светодиоды на квантовых точках (QLED, QDLED), использующие полупроводниковые коллоидные нанокристаллы, достигли большей чистоты цвета (т.н. насыщенные цвета) и широко используются в качестве преобразователей частоты излучения для улучшения цветовой гаммы жидкокристаллических дисплеев, таких, как Samsung QD TV. И органические и QD светодиоды, с одной стороны, могут использоваться для гораздо более простого производства устройств с использованием растворных технологий, но в то же время изготовление качественных (обладающих высокой эффективностью и стабильностью) квантовых точек со структурой «ядро-оболочка» требует достаточно сложного высокотемпературного синтеза и дорогих прекурсорных материалов. Металл-галоидные перовскиты, не так давно появившиеся в качестве люминесцирующих материалов, уже достигли некоторых преимуществ в качестве материалов для светодиодов и дисплеев. Это прямозонные полупроводники с высокими значениями квантового выхода ФЛ

(PLQY), достигающими 100%. Они обладают узкими и симметричными пиками спектра ФЛ – полная ширина на уровне половинной амплитуды (FWHM) составляет $\approx 12\text{--}40$ нм, что лучше, чем у квантовых точек. Эти спектры настраиваются во всем видимом диапазоне путем простого изменения состава галогенидного перовскита, и их цветовая гамма шире ($\approx 140\%$), чем стандарт на цветной видеосигнал по цветовой диаграмме международной комиссии по освещению (CIE), установленный национальным комитетом по телевидению в США (NTSC) (рис. 13) [13].

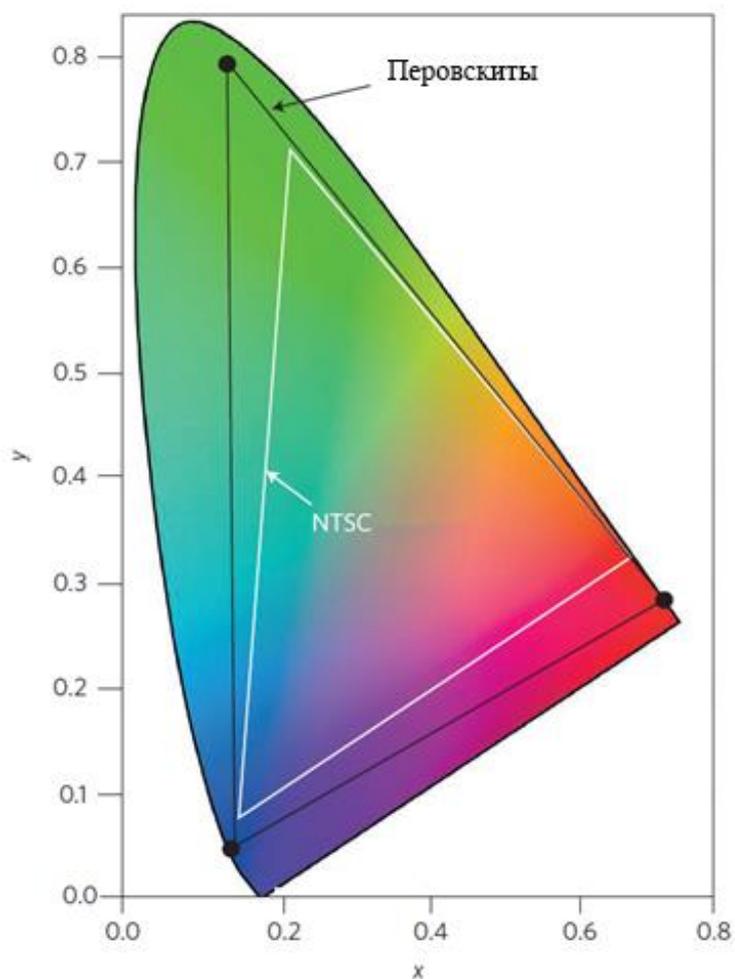


Рисунок 13 – Хроматическая диаграмма с длинами волн цветов (CIE-диаграмма) с выделенным диапазоном цветов перовскитных светодиодов в сравнении со стандартом для телесигнала (NTSC)

Некоторые из этих характеристик для органических светодиодов, квантовых точек на основе халькогенидов кадмия, и свинцово-галогенидных перовскитов с органическими (MA^+ , FA^+) и неорганическими (Cs) катионами приведены в таблице 1 [14].

Таблица 1 – Сравнение параметров разных типов светодиодов

Параметр	OLED	QD	MA/FAPbX ₃	CsPbX ₃
Диапазон излучения, нм	450–650	450–650	410–850	410–850
FWHM ФЛ, нм	>45	25–40	20–50	15–35
PLQY, %	50–90	50–98	50–95	50–100
Цветовая гамма, %	≈90	≈120	≈130	≈140
Стабильность	средняя	высокая	низкая	средняя

2.2. Принцип работы *peroLED*

Типичный *peroLED* состоит из анода, дырочного транспортного слоя (ДТС) *p*-типа, перовскитного излучающего слоя, электронного транспортного слоя (ЭТС) *n*-типа и катода (рис. 14). Для удержания инжектированных носителей и получения более сильной эмиссии света перовскитный излучающий слой расположен между дырочным и электронным транспортными слоями (ТС), формируя структуру двойного гетероперехода. При приложенном напряжении дырки и электроны инжектируются с анода и катода и движутся через ТС в слой перовскита, где формируют экситоны, вследствие излучательной рекомбинации которых генерируются фотоны. Для светодиодов на основе перовскитных нанокристаллов существует два возможных процесса рекомбинации: прямая инжекция заряда (рис. 14а) и перенос заряда с последующим диполь-дипольным (Фёрстеровским) резонансным переносом энергии (FRET) (рис. 14б). Во втором случае дырки (или электроны), не будучи ограничены перовскитным слоем, могут транспортироваться в ЭТС или ДТС и формиро-

вать там экситоны. В таком случае энергия экситона безызлучательно передается в перовскитный слой через диполь-дипольный перенос, что формирует экситоны в перовските с их последующей рекомбинацией и излучением фотонов. Эти два процесса могут происходить одновременно, не влияя друг на друга.

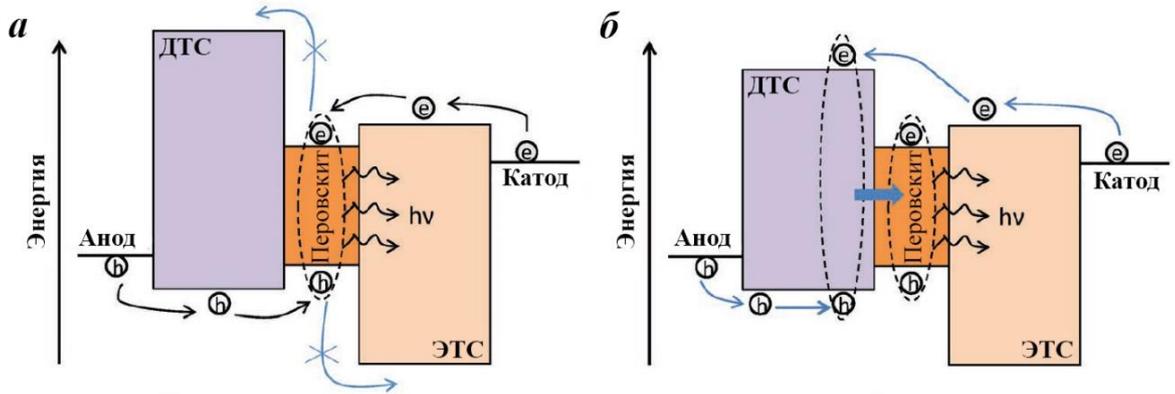


Рисунок 14 – Схематическое представление двух механизмов работы perLED: *а* – прямая инжекция заряда и рекомбинация; *б* – перенос заряда и рекомбинация через диполь-дипольный перенос энергии (FRET)

2.3. Типы архитектуры устройств

На данный момент нет единой классификации существующих структур perLED. Мы будем использовать следующую классификацию (рис. 15): тип I – perLED без ТС, тип II – perLED с органическими/низкомолекулярными ТС, тип III – perLED с неорганическими ТС, и тип IV – гибридный perLED с органо-неорганическими ТС. Сравнение энергетических уровней материалов, используемых в качестве ТС, представлено на рисунке 16.



Рисунок 15 – Схематичное представление типов структуры peroLED

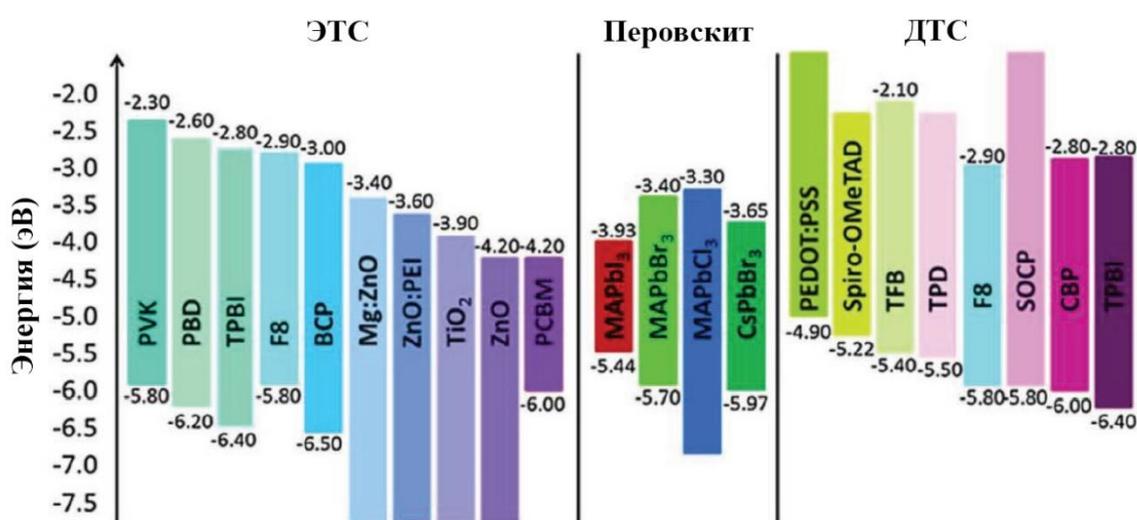


Рисунок 16 – Энергетические уровни материалов, используемых в качестве ЭТС/ДТС

2.4. Прогресс синих peroLED

2.4.1. Синие peroLED на основе трехмерных (3D) галоидных перовскитов

Получение заданного значения длины волны при эмиссии света от небесно-голубого (490 нм) до глубокого синего (410 нм) может быть реализовано повышением содержания хлора в смешанных Cl/Br перовскитах, таких как $\text{MAPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ (x варьируется от 0 до 1) (рис. 17a). Первый синий peroLED на основе 3D перовскита $\text{MAPbBr}_{1.08}\text{Cl}_{1.92}$ с малой яркостью 2 кд/м^2 и значением внешнего квантового выхода ЭЛ (EQE) 0.0001% при комнатной

температуре (рис. 17*b*) был опубликован Кумаватом и соавторами в 2015. Стоит отметить, что эффективность устройства не была оптимизирована, вероятно, из-за «пинхоллов» (непокрытые перовскитным слоем участки подложки) в морфологии пленки, приводящих к коротким замыканиям в устройстве. Кроме того, PCBM (метилвый эфир [6,6]-фенил-С61-бутановой кислоты), использованный, как ЭТС в устройстве ИТО/PEDOT:PSS/MAPbBr_{1.08}Cl_{1.92}/PCBM/Ag (где ИТО – это оксид олова, легированный индием, PEDOT:PSS - это поли-(3,4-этилендиокситиофен):полистирол сульфонат) – это слой, сильно ослабляющий эмиссию и способный ухудшить показатели устройства.

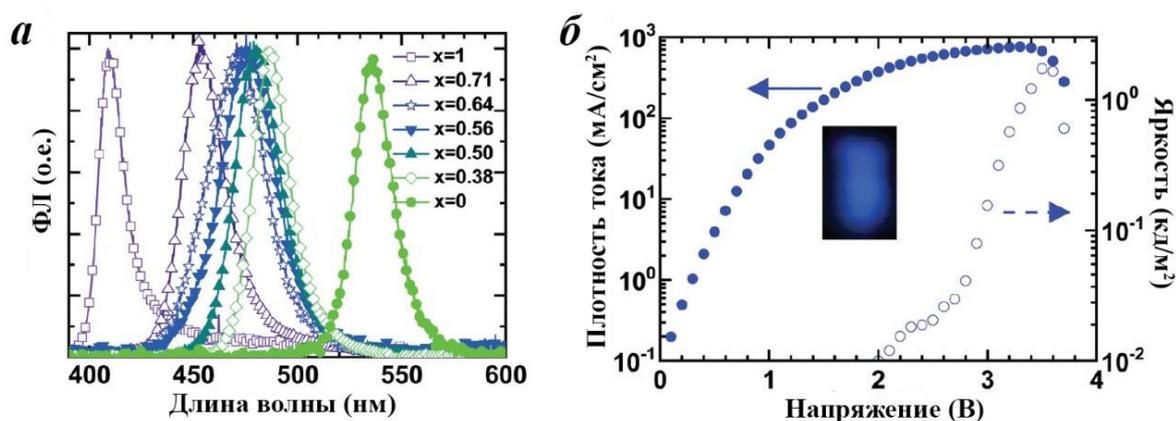


Рисунок 17 – Характеристики синих peroLED: *a* – настраиваемая длина волны ФЛ 3D-перовскита MAPb(Br_{1-x}Cl_x)₃; *b* – вольт-амперная и вольт-яркостная характеристики светодиода на основе структуры MAPbBr_{1.08}Cl_{1.92}

Были предприняты попытки улучшить EQEs синих 3D PeroLEDs путем получения перовскитных пленок без «пинхоллов». В качестве источника свинца в перовскитном растворе с галогенидами аммония был использован ацетат свинца, после чего был изготовлен синий peroLED со структурой устройства ИТО/Mg:ZnO/MAPb(Br_{1-x}Cl_x)₃/CBP(4,4'-бис(N-карбазолил)-1,1'-бифенил)/MoO₃/Au, демонстрирующий ЭЛ с пиком 450 нм при температуре жидкого азота (77 К). Несмотря на то, что ацетат свинца и подбор молярных соотношений могут помочь замедлить процесс кристаллизации, это не при-

вело к сплошной морфологии. Позже пленки без «пинхоллов» и с ровной морфологией для синей эмиссии были получены с помощью стратегии тройного катиона с использованием антирастворителя. В конечном итоге был изготовлен небесно-голубой PeroLED (рис. 18а) со структурой ITO/ZnO/Cs₁₀(MA_{0.17}FA_{0.83})_{100-x}PbBr_{1.5}Cl_{1.5}/NPD(4,4-бис[N-(1-нафтил)-N-фениламин]бифенил)/MoO₃/Ag, была достигнута яркость 3567 кд/м² и EQE 1,7% (рис. 18б). Устройство также показало заметную стабильность ЭЛ при разных напряжениях смещения. Это подтверждает, что тройные катионы могут помочь предотвратить фазовую нестабильность в смешанно-галлоидных перовскитах [15].

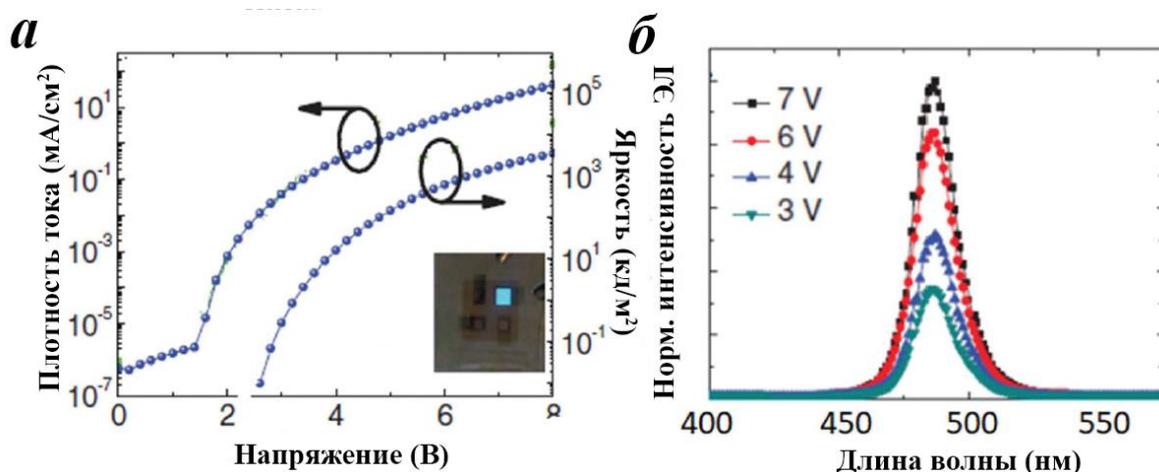


Рисунок 18 – Характеристики синих светодиодов на основе структуры Cs₁₀(MA_{0.17}FA_{0.83})_{100-x}PbBr_{1.5}Cl_{1.5}: а – вольт-амперная и вольт-яркостная характеристики и фото рабочего устройства; б – зависимость спектра ЭЛ от приложенного напряжения

2.4.2. Синие peroLED на основе двумерных (2D) и квази-двумерных галлоидных перовскитов

Двумерные перовскиты, также известные как слоистые или перовскиты Раделсдена-Поппера (RPPs) с $n = 1$, имеют общую формулу $(RNH_3)_2BX_4$, где R – это арильные или алкильные группы с длинной углеродной цепью. Лианг и соавторы сообщили о первом синем peroLED на основе 2D перовскита с ис-

пользованием в качестве излучающего слоя $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ (где PEA - это фенилэтиламмоний), демонстрирующем пик эмиссии на 410 нм при комнатной температуре и EQE 0,04%. Путем замены органического слоя Ченг и соавторы получили голубой peroLED со структурой ITO/ZnO/PEIE/ $(4\text{-PBA})_2\text{PbBr}_4$ /TFB/MoO₃/Al, где PEIE – это полиэтиленимин этоксилат, TFB - это поли(9,9-диоктил-флуорен-со-N-(4-бутилфенил) дифениламин), и 4-PBA – это 4-фенилбутиламин), демонстрирующий яркость 186 кд/м² и EQE 0,015%. Формирование квантового размерного эффекта – это очень правдоподобный способ получить синее излучение из чистых галогенидных перовскитов, однако, 2D перовскиты имеют ограничение квантовой эффективности ФЛ (PLQE) из-за сильной связи экситон-фонон, что ограничивает EQEs синих 2D PeroLEDs.

Комбинация 2D и 3D перовскитов, названная квази-2D перовскитами, RPP с высокими значениями n ($n > 1$) была описана как полезная стратегия для улучшения PLQE. Эта стратегия была успешно продемонстрирована в зеленых и ИК peroLED с EQE более 10%. В общем случае квази-2D перовскиты имеют формулу $(\text{RNH}_3)_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, где n – это число октаэдров в кристаллической упаковке. Ширина ЗЗ может настраиваться изменением значения n , что выглядит многообещающе для источников синего света на чистых галогенидах (рис. 18). Кроме того, такие материалы не только обеспечивают хорошую стабильность при влажности и равномерную морфологию, но также обладают прекрасными оптоэлектронными свойствами, например, высоким значением PLQE и хорошим балансом носителей заряда. Кумар и соавторы получили квази-2D перовскиты $\text{OLA}_2\text{MA}_{n-1}\text{PbnBr}_{3n+1}$ ($n = 1-7$; OLA = олеиламмоний) с использованием диэлектрических органических материалов для увеличения энергии связи экситона посредством квантового размерного эффекта. Синий PeroLED с пиком излучения на 456 нм был реализован и достиг значений EQE 0,0024% и яркости 2 кд/м². Показатели устройства были дополнительно улучшены за счет использования нового органического материала PEOA (2-феноксиэтиламин), достигнув яркости 19,5 кд/м² и EQE 1,1%. Подобный подход с избыточным количеством лигандов был использован для достижения синего

излучения, и таким образом был получен синий perLED со структурой ITO/PEDOT:PSS/(BA)₂(MA)_{n-1}PbBr_{3n+1}/TmPyPB/LiF/Al (где BA - это *n*-бутиламмоний; TmPyPB - это 1,3,5-трис(*m*-пиридин-3-ил-финил) бензин) со значением EQE 0.0054%. Ванг и соавторы использовали этиламмоний бромид (EABr) для получения квази-2D перовскитных тонких пленок и реализовали яркость 100 кд/м² и EQE 2,6% для синего излучения с пиком 473 нм. Совсем недавно были получены высокоэффективные синие PerLED на основе квази-2D перовскитов, продемонстрировавшие EQE 6,2% при пике эмиссии 487 нм.

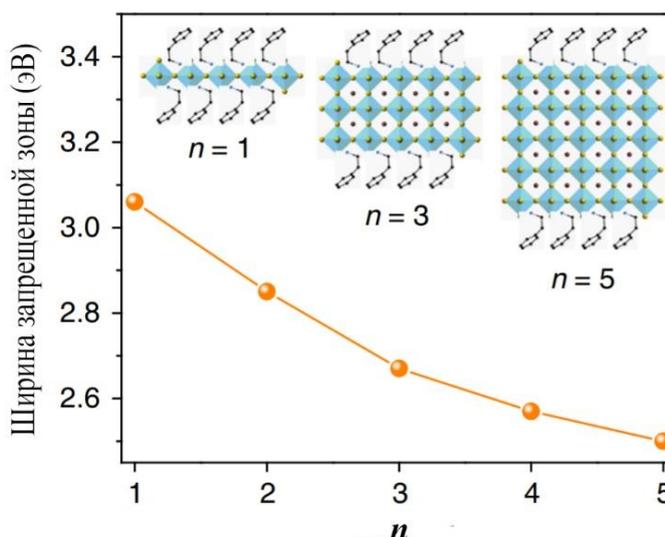


Рисунок 19 – Влияние параметра n на ширину $\Gamma\Gamma$ квази-двумерных перовскитных материалов

Несмотря на то, что квази-2D перовскиты имеют формулу с постоянным значением n , полученные по изначальной формуле пленки обычно представляют собой смесь RPP с различными значениями n . В результате, квази-2D перовскиты могут демонстрировать двойные и тройные пики в спектре ЭЛ, что может привести к нестабильности цвета при работе синих устройств. Однако, внимательный выбор органических молекул-спейсеров может стабилизировать спектр ЭЛ. Например, Ксинг и соавторы использовали IPAbr (бромид изопропиламмония), PbBr₂, CsBr и MAbr для синтеза квази-2D перовскитов для синего излучения (рис. 20), реализуя перовскит, излучающий в синей об-

ласти с высокой PLQE 88% при пике спектра ФЛ на 477 нм. В итоге они сообщили о голубом perLED с пиком излучения 490 нм, яркостью 2480 кд/м² и EQE 1,5%. Кроме того, стабильность цвета была протестирована в ходе записи спектра ЭЛ при разных значениях напряжения от 5 до 13 В и через различные временные интервалы. Как показано на рисунке 21, форма спектра ЭЛ остается прежней при различных значениях напряжения и после различных временных интервалов, что предполагает прекрасную стабильность цвета квази-2D синих перовскитных устройств.

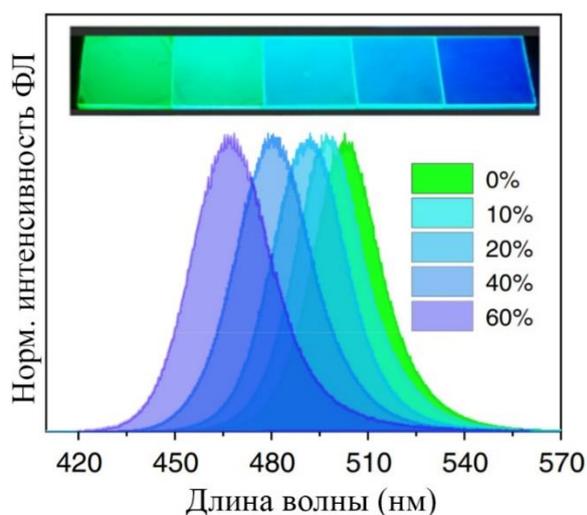


Рисунок 20 – Настройка спектра ФЛ методом введения в раствор $\text{PEA}_2(\text{MACs})_{1.5}\text{Pb}_{2.5}\text{Br}_{8.5}\text{IPABr}$ в различных соотношениях от 0% до 60%

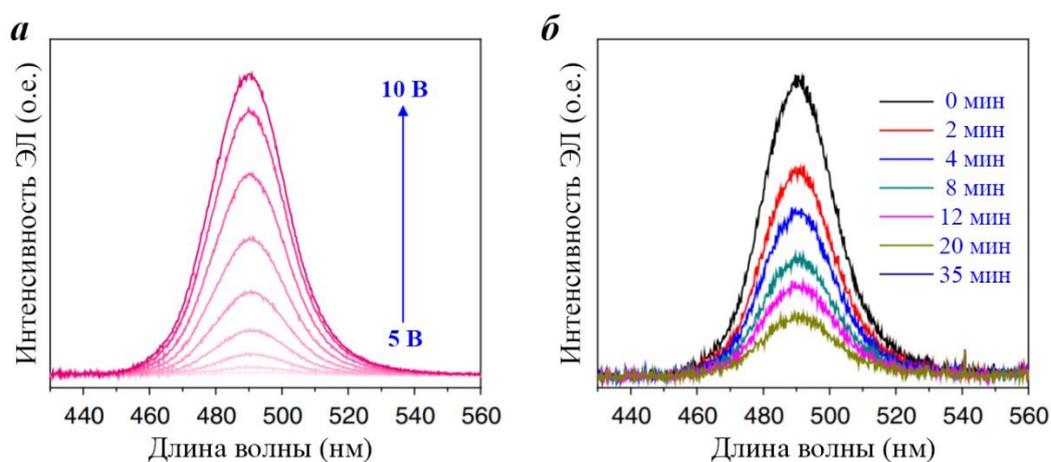


Рисунок 21 – Характеристики ЭЛ синих perLED: *a* – зависимость спектра ЭЛ от приложенного напряжения; *б* – спектры ЭЛ устройства, записанные после различных временных интервалов

2.4.3. Синие perLED на коллоидных перовскитных нанокристаллах

Первый perLED на основе перовскитных нанокристаллов (PNC), в котором были использованы нанокристаллы MAPbBr_3 с хорошей стабильностью и высоким PLQE, был опубликован Шмидтом и соавторами. Однако, значение EQE описанных устройств было низким из-за плохой морфологии пленки, осажденной из коллоидного раствора PNC. Позже Ксинг и соавторы синтезировали нанокристаллы MAPbBr_3 с использованием технологии LARP и получили зеленые perLED со значениями EQE до 3,8%. Используя тот же подход, Сонг и соавторы получили эффективные нанокристаллы CsPbBr_3 , поверхностные дефекты которых были деактивированы с использованием ZnBr_2 и FA и реализовали зеленые светодиоды с EQE 16,48%. Используя подход обмена анионов, Чибба и соавторы получили 21,3% EQE для красных perLED на PNC. Однако, характеристики синих светодиодов на основе PNC все еще заметно уступают зеленым и красным устройствам.

Первую попытку создания синих светодиодов на основе PNC предприняли Сонг и соавторы. Они синтезировали нанокристаллы $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ ($0 < x < 1$) методом горячей инъекции и изготовили синий perLED с напряжением включения 5,1 В (при 1 кд/м²), EQE 0,07% и максимальной яркостью 742 кд/м². На рисунке 22а представлено изображение нанокристаллов $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{Cl}_{0.8}$, излучающих синий свет и имеющих кубическую форму со средним размером 8 нм, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения. Спектры ФЛ (пунктирная линия) и ЭЛ (сплошная линия) этих PNC представлены на рисунке 22б, где можно наблюдать значение пика примерно 455 нм и FWHM 20 нм. Рисунок 22в демонстрирует структуру устройства: они использовали поли-(9-винилкорбазол) (PVK) как ДТС, который уменьшает вызванное использованием PEDOT:PSS ослабление излучения на границе [16].

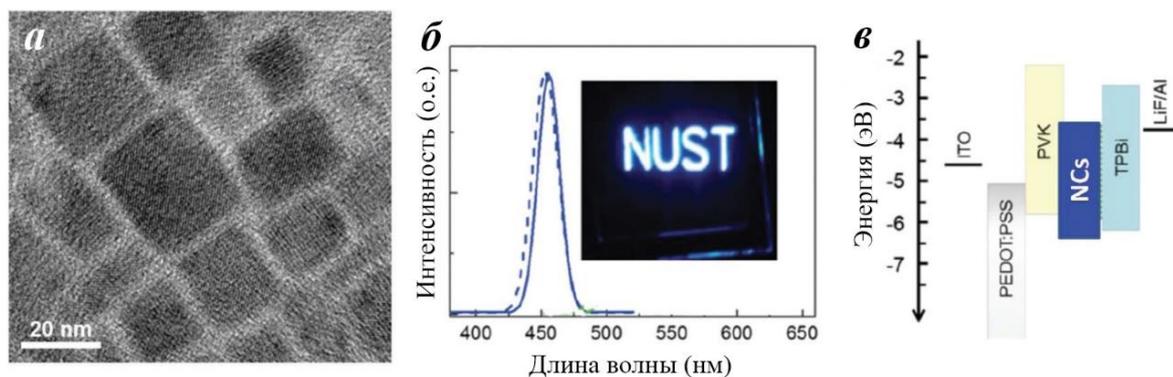


Рисунок 22 – Синие светодиоды на основе PNC: *a* – снимок ПЭМ с шагом шкалы 10 нм; *б* – спектры ФЛ (пунктирная линия) и ЭЛ (сплошная линия) нанокристаллов $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{Cl}_{0.8}$, внутри – фото работающего устройства; *в* – диаграмма энергетических уровней функциональных слоев устройства

Чтобы получить более высокую эффективность синих светодиодов на основе перовскитных нанокристаллов, необходима оптимизация плотности лигандов и поверхностных дефектов для лучшей инжекции зарядов. Пан и соавторы предложили обработку поверхности для оптимизации плотности лигандов, чтобы улучшить инжекцию зарядов. Это стало возможным благодаря использованию PNC, синтезированных с олеиламином и олеиновой кислотой с использованием DDABC (бромид хлорид ди-додецил диметил аммония) при помощи стратегии обмена лигандами. При этом они получили голубой *peroLED* (структура устройства та же, что и на рисунке 22*в*) с напряжением включения 3 В, EQE 1.9% и яркостью 35 кд/м^2 . Относительно низкое напряжение включения подтверждает, что оптимизация плотности лигандов улучшает инжекцию зарядов. Однако, процесс обмена лигандами может изменить кристалличность и взаимное расположение кристаллов PNC, что ведет к трещинам и дефектам в пленках и, следовательно, снижает производительность устройства. Ли и соавторы опубликовали метод замены лигандов с длинными цепями лигандами с короткими цепями с помощью использования триметиаллюминия (ТМА). Этот метод не влияет на расположение PNC и может повысить их стабильность. Были изготовлены синие *peroLED* со структурой ITO/ZnO/CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃/TFB/MoO₃/Au, показавшие EQE 0.007% и яркость 8,7

кд/м². Кроме того, они наблюдали в своих синих устройствах эффект электрически индуцированной сегрегации, при котором пик ЭЛ смещался в сторону излучающих зеленый свет бромных доменов с увеличением временных интервалов при постоянном приложенном напряжении. Это – серьезная проблема для стабильности синих peroLED, поскольку большинство опубликованных синих перовскитных светодиодов получены с использованием стратегии смешения Br/Cl.

В дополнение к контролю органических лигандов и поверхностных дефектов, для улучшения PLQE перовскитных нанокристаллов и EQE синих peroLED может применяться легирование марганцем (Mn). Несмотря на то, что опубликованные PNC, легированные марганцем, обладают дополнительным пиком эмиссии от Mn²⁺, небольшое количество примеси не влияет на цвет излучения, но увеличивает PLQE с 9 до 28%. В результате применения такого подхода был получен яркий peroLED с люминесценцией 400 кд/м² и EQE 2.12% (рис. 23). Также стоит отметить, что легированные марганцем устройства демонстрируют сравнительно более узкий спектр ЭЛ (рис. 24) [17].

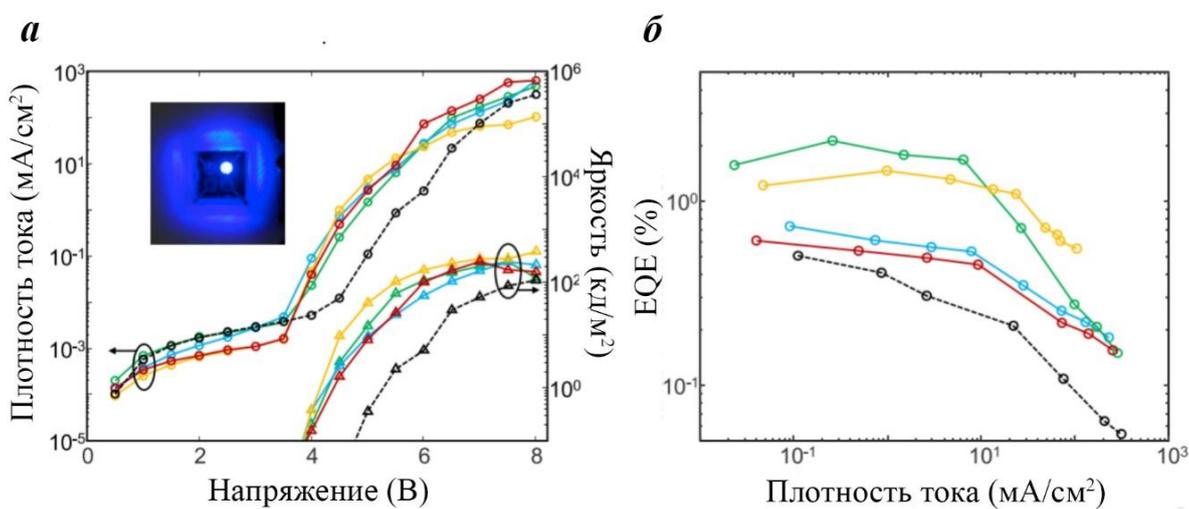


Рисунок 23 – Характеристики синие светодиодов на основе допированных марганцем PNC: *a* – ВАХ и вольт-яркостные характеристики и фото рабочего устройства; *б* – графики зависимостей EQE от плотности тока

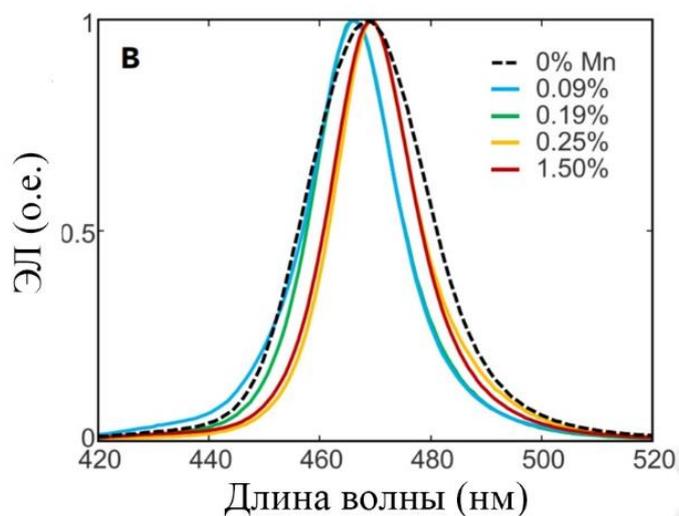


Рисунок 24 – Спектры ЭЛ синих светодиодов на основе PNC с различным содержанием марганца в структуре

2.5. Проблемы и направления развития синих perovLED

2.5.1. Стабильность цвета

Главные факторы, требующие изучения с точки зрения стабильности смешанных галоидных перовскитов – фазовая нестабильность таких материалов и их стабильность в условиях влаги. Индуцированный внешним электрическим полем или облучением светом эффект сегрегации, физические причины которого описаны в предыдущих разделах, является обратимым. Например, на рисунке 25 показано, как пик ЭЛ светодиода с составом активного слоя $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ в ходе работы при постоянном приложенном напряжении 5.5 В смещается из области синих в область зеленых длин волн, и после 20 минут в отсутствие электрического поля восстанавливается синяя эмиссия. Одна из опубликованных технологий увеличения стабильности цвета – использование стеаратов металлов. Сообщалось, что стеараты металлов, пассивирующие поверхность перовскитных нанокристаллов, защищают их от разрушения и препятствуют анионному обмену между структурами CsPbBr_3 и CsPbI_3 , эффективно изолируя их. В результате, благодаря введению стеаратов металлов были получены стабильные нанокристаллы $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, показавшие высокую стабильность цвета в условиях окружающей среды (рис. 26). Кроме того,

растворители с высокими диэлектрическими проницаемостями могут создавать дефекты в кристаллах перовскита, поэтому для достижения большей стабильности цвета необходим тщательный выбор растворителя.

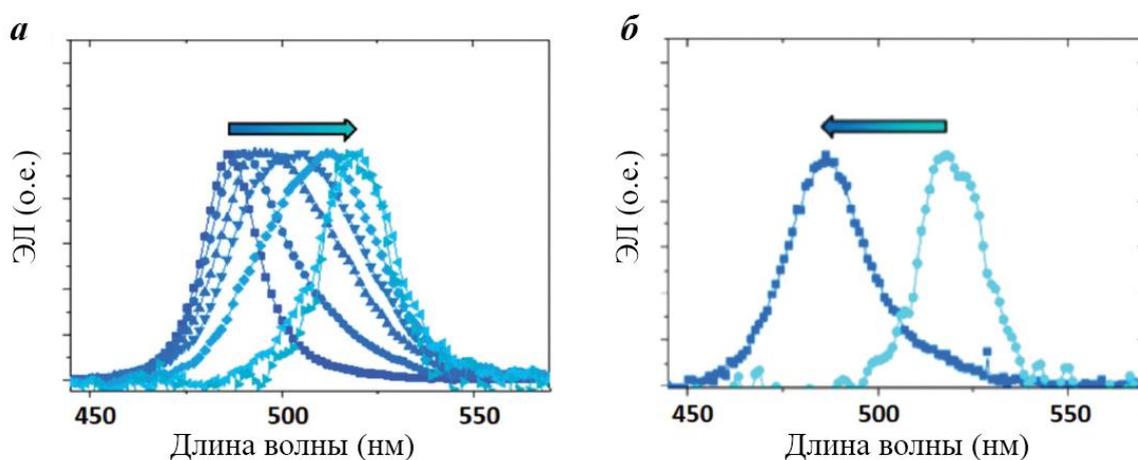


Рисунок 25 – Спектры ЭЛ синего perLED: *a* – измеренные в различные моменты времени от 0 до 20 мин при непрерывной работе устройства ($U = 5$ В); *б* – измеренные до и после 20 мин в отсутствие приложенного напряжения

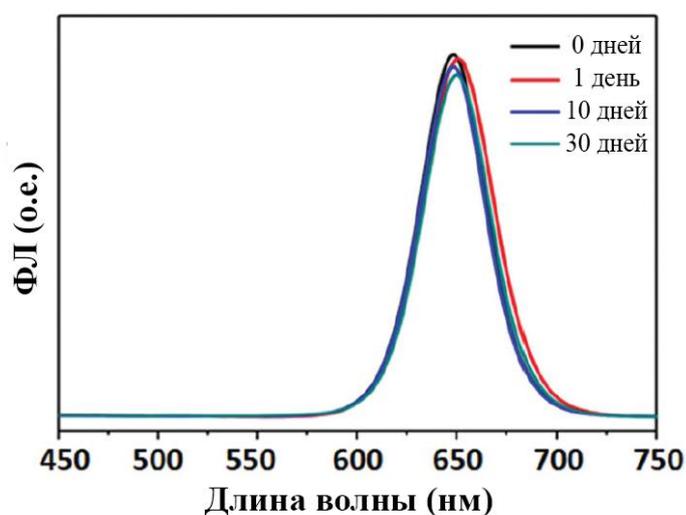


Рисунок 26 – Спектры ФЛ структуры $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ в твердой матрице стеаратов металлов

Помимо описанных подходов, Брейли и соавторы предложили заменить катион с МА на FАCs и продемонстрировали стабильную эмиссию смешанных Br/I перовскитов. Было описано, что смешанные галоидные перовскиты с катионом FАCs в итоге показали аналогичный характер сегрегации, но оказались

более стабильными, чем метиламмониевые. Аналогичный подход может быть использован и в синих perLED для подавления электроиндуцированной сегрегации в смешанных Br/Cl структурах.

Еще одно возможное решение – уменьшение размеров кристаллитов чистого бромного перовскита, чтобы за счет квантового размерного эффекта достичь синего излучения. Такой подход уже был успешно применен для чистых иодных перовскитов, и в результате уменьшения размеров кристаллитов в перовскитной пленке длина волны эмиссии была перестроена из ближне-инфракрасной области (790 нм) в область красного света (667 нм).

2.5.2. Квантовая эффективность люминесценции

Внешняя квантовая эффективность перовскитных светодиодов определяется как отношение числа испущенных светодиодом фотонов к числу инжектированных электронов:

$$EQE = IQE * \eta_0,$$

где η_0 – это коэффициент вывода оптического излучения, показывающий, сколько эмитированных фотонов может выйти из светодиода в вакуум. IQE – это внутренний квантовый выход, определяемый как соотношение между числом фотонов, образованных в излучателе и числом электронов, инжектированных в светодиод. Он также может быть выражен как

$$IQE = \eta_I * \eta_R$$

где η_I – это эффективность инжекции, а η_R – радиационная эффективность, представляющая собой долю излучательной рекомбинации для каждой электрон-дырочной пары и, таким образом, непосредственно связана с PLQY излучателя. Это значит, что высокая PLQY материала способствует высокой EQE светодиодов.

Материалы с большей шириной ЗЗ обладают большей плотностью дефектов по сравнению с узкозонными, что увеличивает трудность получения перовскитов, излучающих синий свет с высокими значениями PLQE. Кроме того, при нанесении тонких пленок из коллоидных растворов формируются

поверхностные дефекты, ослабляющие выход излучения. Возможный способ улучшения PLQE излучающих синий свет перовскитных нанокристаллов – допирование ионами таких металлов, как Mn^{2+} , пассивирующими центры безызлучательной рекомбинации. Успешный пример улучшения PLQE нанокристаллов $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$ от 9 до 28% таким методом был опубликован Хоу и соавторами. Галоиды металлов (например, ZnX_2) также могут помочь в подавлении внутризонных состояний. Пассивация дефектов на границах зерен и поверхностях пленок также может увеличить PLQE перовскитных пленок. Контроль морфологии за счет таких добавок как PEO (полиэтиленоксид) и краун-эфиры значительно улучшает PLQE перовскитов, излучающих зеленый свет. Эти подходы могут оказаться действенными и по отношению к синим перовскитам.

2.5.3. Оптимизация структуры устройств

Перовскиты, излучающие синий свет, такие как $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$, имеют глубокий МВЗ ($\approx 6,1$ эВ) (рис. 27), что может приводить к высокому барьеру инжекции носителей заряда в синих перовскитных светодиодах. Для облегчения инжекции дырок в синих *peroLED* необходимы ДТС с широкой ЗЗ и с соответствующими энергетическими уровнями. Кроме того, следует минимизировать гашение эмиссии на границе между ДТС/ЭТС и слоем перовскита. Гангисетти и соавторы обнаружили, что слой TFB/PFI ослабляет эмиссию меньше, чем слой NiO для $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$. В результате EQE синих *peroLED* была улучшена от 0.03% до 0.5%. Аналогично, Жанг и соавторы обнаружили, что добавление тонкого слоя PVP (поливинилпирролидон) между ZnO и излучающим зеленым свет перовскитным слоем может улучшить PLQE, что ведет к увеличению EQE от 0.09% до 2.41% для зеленых светодиодов на основе перовскитов $CsPbBr_3$. С учетом того, что перовскиты, излучающие синий свет, обладают широкой ЗЗ, стоит принять во внимание аналогичный подход для подавления гашения эмиссии электронными и дырочными транспортными

слоями с меньшими значениями ширины ЗЗ. Некоторые из возможных материалов и их энергетические уровни представлены на рисунке 27.

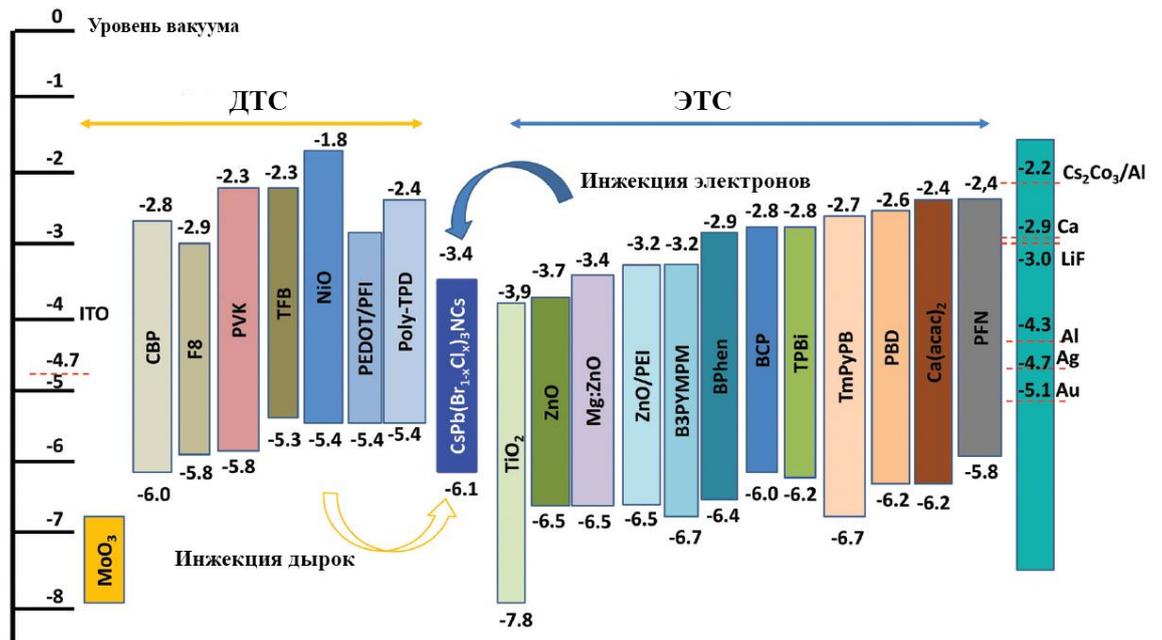


Рисунок 27 – Энергетические уровни материалов, применяемых в си-
них perоLED

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Получение перовскитных пленок $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ методом анионного обмена в паровой фазе.

Из-за плохой растворимости хлорида цезия (CsCl) в органических растворителях получение хорошей морфологии перовскитных пленок со смешанным галоидным составом $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ затруднительно при использовании растворных методов. Поэтому для экспериментальной проверки зависимости длины волны ФЛ пленки от состава галоидных анионов в кристаллической решетке были растворным путем получены образцы пленок CsPbBr_3 (ФЛ 525 нм), а затем эти образцы подвергались воздействию паров соляной кислоты (HCl), в результате чего в структуре происходило замещение атомов брома атомами хлора. Для получения пленок бромного перовскита CsPbBr_3 был замешан раствор прекурсоров перовскита PbBr_2 (110 мг) и CsBr (70 мг) в 1 мл безводного DMSO , полученный раствор наносился на стеклянную подложку путем центрифугирования в течение 5 минут со скоростью 2500 об/мин с последующим отжигом на плитке при температуре, возрастающей от 50 до 150 °С. Далее полученная пленка бромного перовскита на стеклянной подложке помещалась в герметичную чашку Петри, где подвергалась воздействию паров HCl (0,2 мг/см³) при температуре 120 °С. После обработки парами кислоты пленка перовскита обжигалась при температуре, возрастающей от 120 до 200 °С для устранения дефектов кристаллической решетки (рис. 28).

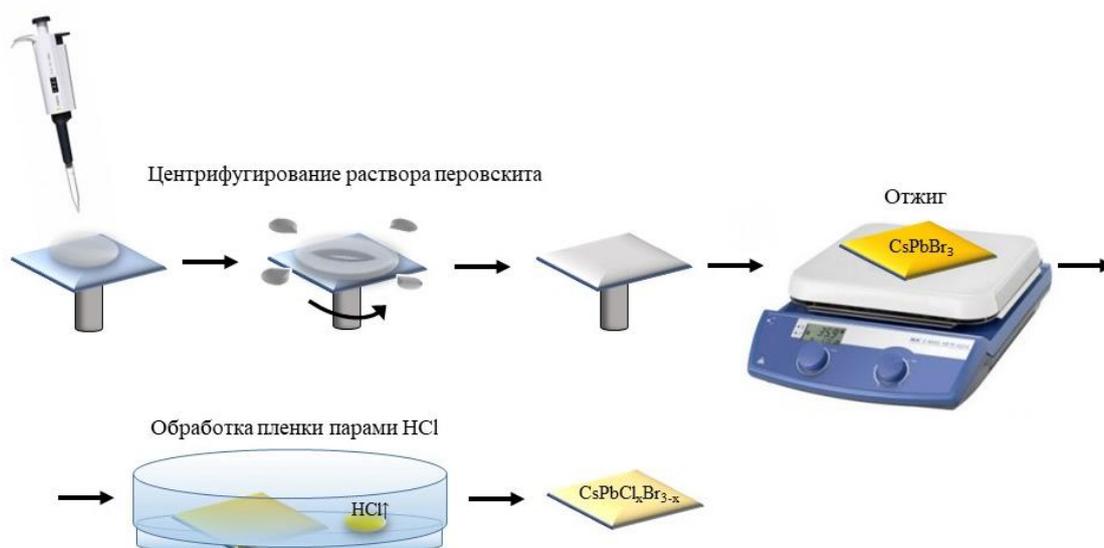


Рисунок 28 – Схематичное изображение этапов технологии получения тонких пленок $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$

При контакте поверхности пленки с парами кислоты в структуре перовскита часть атомов брома в узлах кристаллической решетки замещается атомами хлора, в результате чего увеличивается ширина ЗЗ, и как следствие спектры поглощения и ФЛ структуры смещаются в сторону меньших значений длин волн. Продолжительность взаимодействия перовскитной пленки с парами кислоты определяет соотношение анионов хлора и брома в кристаллической решетке и, соответственно, длину волны ФЛ такой структуры. На рисунке 29 приведены спектры поглощения и ФЛ пленок, где образец 1 – это пленка CsPbBr_3 , не подвергавшаяся обработке парами кислоты, а время обработки образцов 2-6 увеличивалось для каждой следующей пленки.

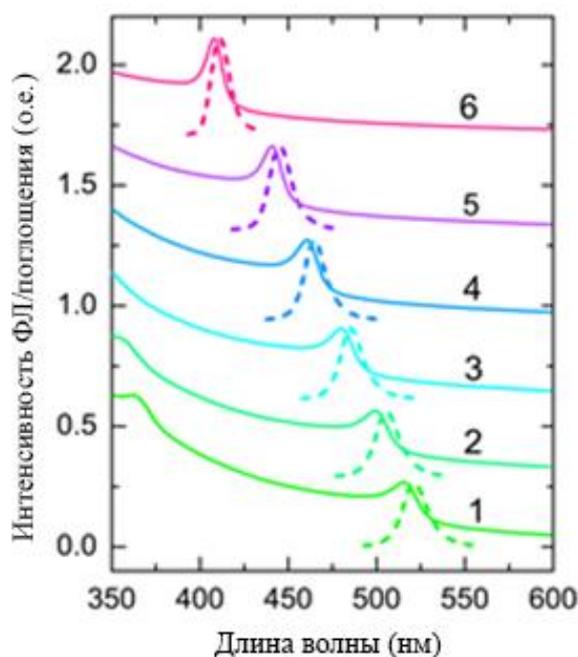


Рисунок 29 – Спектры поглощения/ФЛ тонких пленок $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ без обработки парами HCl и после обработки в течении разных промежутков времени

Полученные спектры ФЛ допированных парами кислоты пленок показывают, что варьирование состава галоидных анионов позволяет задавать любую длину волны излучения в диапазоне 420 – 525 нм.

Для дальнейшего изучения был выбран образец 3, проявляющий ФЛ с длиной волны 485 нм. Состав пленки был определен количественной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии как CsPbBr_2Cl . Для перовскитных пленок такого смешанного галоидного состава наблюдается фазовая нестабильность (эффект сегрегации), причины которой описаны в предыдущих разделах. Визуально этот эффект проявляется в смещении спектра излучения пленки под интенсивным УФ облучением структуры или при помещении структуры в электрическое поле. Динамика спектра ФЛ образца CsPbBr_2Cl в условиях его облучения УФ светом ($\lambda = 360$ нм, $P = 80$ мВт/см²) представлена на рисунке 30.

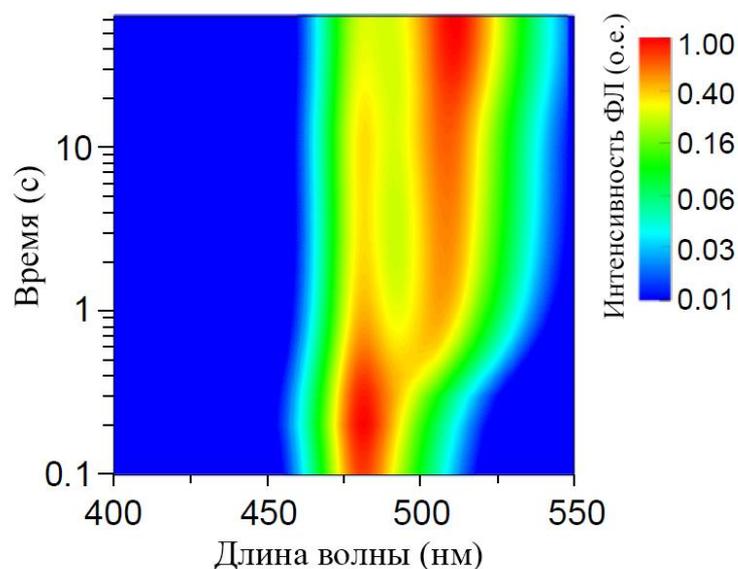


Рисунок 30 – Смещение пика ФЛ во времени под интенсивным облучением УФ для тонкой пленки CsPbBr₂Cl

Полученный результат обнаружил необходимость стабилизации фазового состава перовскитных пленок. В качестве примера был выбран подход, предложенный в работе Вонга и соавторов для стабилизации кубической фазы тонких пленок иодидного перовскита, полученных методом центрифугирования. Для решения этой задачи авторы вводили в раствор прекурсоров перовскита небольшое количество (~1,5% по массе) цвиттер-ионов сульфобетаина, пассивирующего поверхность перовскитных зерен и ограничивающего их рост [18]. В настоящей работе для подавления эффекта сегрегации в пленках CsPbBr₂Cl был применен похожий подход, заключающийся в диспергировании перовскитных зерен в матрице полиэтиленоксида (PEO). Это позволило уменьшить размеры зерен перовскита и распределить их в полимерной матрице на достаточном друг от друга расстоянии, чтобы предотвратить обмен ионами галогенов между зернами.

3.2. Получение перовскит-полимерных пленок CsPbBr₂Cl:PEO

Смешанные перовскит-полимерные пленки были получены раствором методом. Был замешан раствор PbBr₂ (14.6 мг), CsCl (7 мг), и PEO (10 мг) в 1,4

мл смешанного растворителя (метанол/DMSO в соотношении 1:6). Полученный раствор наносился на стеклянные подложки со слоем ИТО методом центрифугирования в течение 1 минуты со скоростью 2500 об/мин. Полученные пленки толщиной в 300-320 нм обжигались на плитке с плавным увеличением температуры от 50 до 200 °С для формирования плотноупакованных перовскитных зерен малого размера, покрытых тонким полимерным слоем. Приготовление и нанесение растворов производилось в азотной среде внутри перчаточного бокса.

Пленки, как с полимером, так и без него, обладают удовлетворительной морфологией поверхности. Однако, в композитных пленках наблюдаются агрегаты, что говорит о неидеальном распределении прекурсоров перовскита в полимере (рис. 31а). С помощью порошковой рентгеновской дифрактометрии (XRD) была определена кристаллическая фаза пленок при комнатной температуре. Дифрактограммы показали, что оба образца принимают орторомбическую кристаллическую структуру (рис. 31б). Диффузная линия в спектре пленки CsPbBr₂Cl:PEO соответствует рассеянию рентгеновского излучения на аморфной полимерной матрице. Для орторомбической фазы неорганических перовскитов типа CsPbX₃, имеющих высокую кристалличность, в спектрах XRD обычно наблюдаются выраженные дублетные сигналы в области 15, 22 и 30° 2θ [19]. В нашем случае расщепление этих линий спектра не наблюдается из-за малого размера кристаллитов (в среднем менее 100 нм).

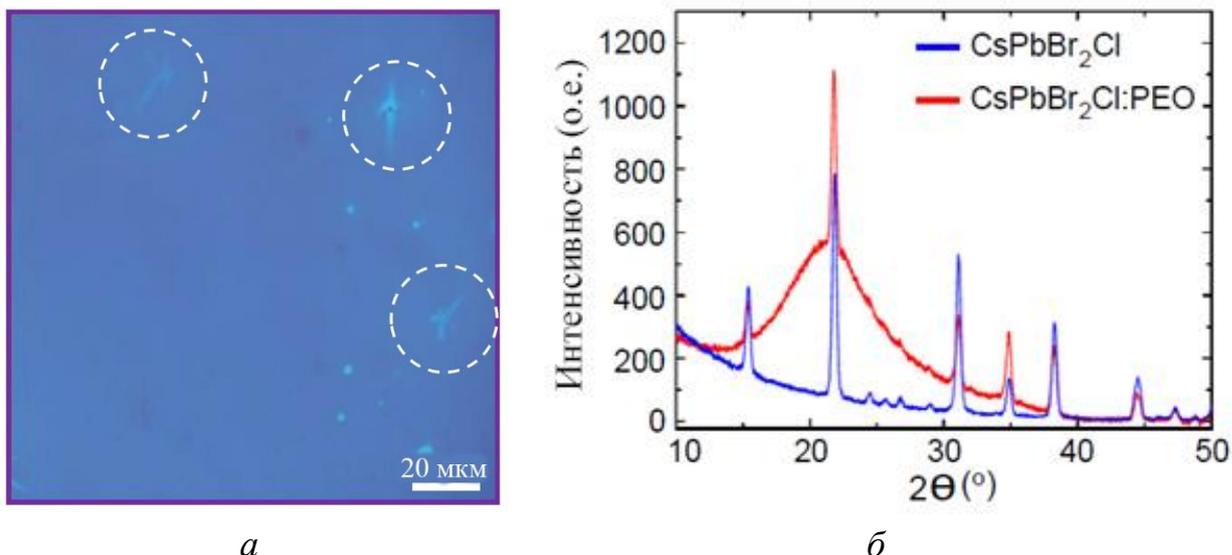


Рисунок 31 – Характеризация образцов тонких пленок: *a* – фото ФЛ пленки CsPbBr₂Cl:PEO с отмеченными областями с агрегатами; *б* – дифрактограммы пленок CsPbBr₂Cl и CsPbBr₂Cl:PEO

Под продолжительным непрерывным УФ облучением ($\lambda = 360$ нм, $P = 80$ мВт/см²) пленка без PEO сегрегирует за 1 с, в то время как зерна перовскита, застабилизированные полимером, не проявляют изменений спектра в течении более чем 1000 с (рис. 32). Объяснить это можно с точки зрения поверхностной энергии зерен перовскита субмикронного размера и их свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_i = 4\pi r^2 \left(\frac{\partial G_i}{\partial S_n} \right) + \frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{\partial G_i}{\partial V} \right),$$

где G_i – это свободная энергия системы, S_n – площадь поверхности зерна, а V – объем зерна. Первое слагаемое уравнения соответствует поверхностной энергии, второе – объемной. Из графика зависимости свободной энергии системы от размера формирующихся частиц (рис. 33) видно, что при малых размерах зерен поверхностная энергия превышает объемную и значение суммарной свободной энергии Гиббса положительно, что означает отсутствие самопроизвольного протекания химической реакции – фотоиндуцированного расщепления фазы перовскита. В отсутствие полимера зерна перовскита слипаются, что понижает их поверхностную энергию, в то время как поверхностная энергия разделенных зерен, покрытых полимерной оболочкой, превышает

объемную. Таким образом, объемная фаза субмикронных частиц стабилизируется за счет их высокой поверхностной энергии. Размеры зерен и их распределение в полимерной матрице были определены с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рисунках ... представлен СЭМ снимок поверхности, из которого видно, что средний размер перовскитного зерна составляет ≈ 100 нм. Снимок поперечного сечения структуры (рис. 35) показывает распределение перовскитных зерен в полимере.

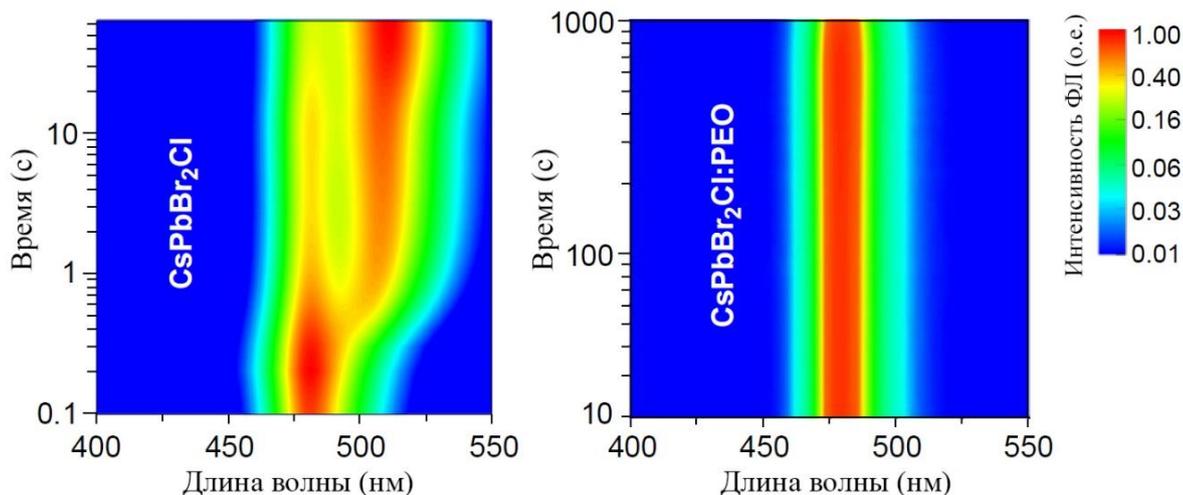


Рисунок 32 – Изменение во времени спектра ФЛ пленок CsPbBr₂Cl (слева) и CsPbBr₂Cl:PEO (справа)

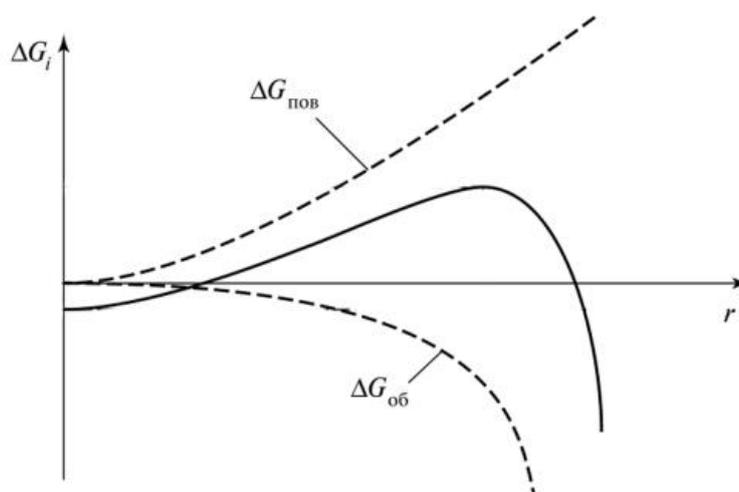


Рисунок 33 – График зависимости свободной энергии системы от размера формирующихся частиц: вклад энергии поверхности $\Delta G_{\text{пов}}$ и энергии объема $\Delta G_{\text{об}}$ (пунктирные линии) и суммарная свободная энергия системы (сплошная линия)

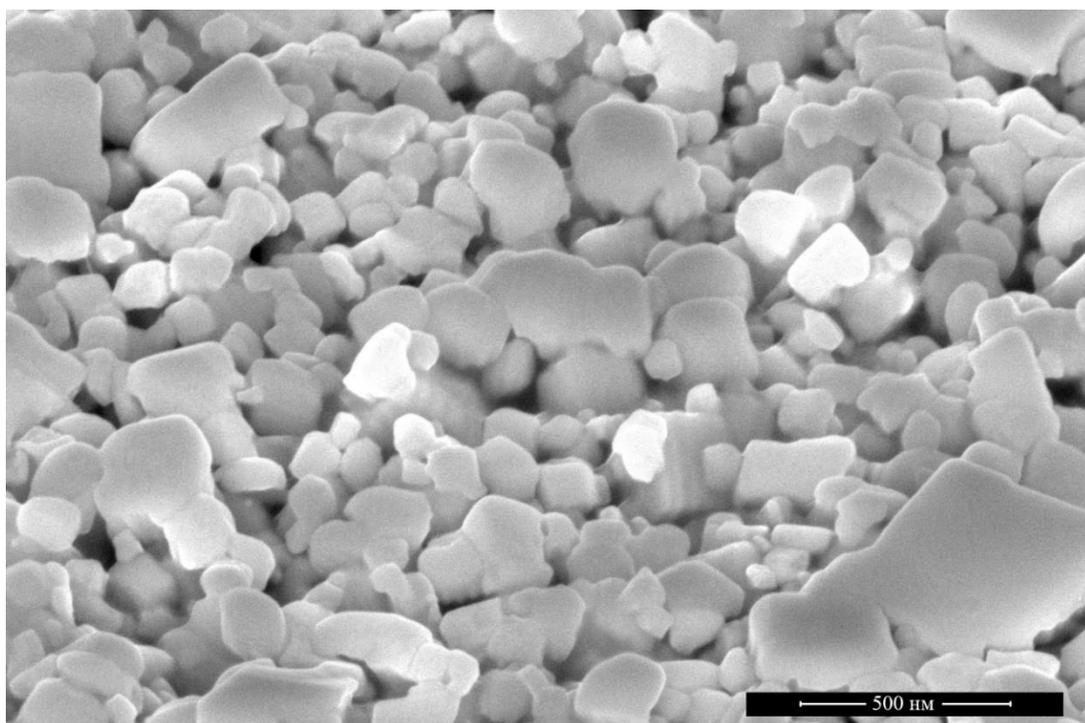


Рисунок 34 – Снимок СЭМ поверхности тонкой пленки CsPbBr₂Cl:PEO

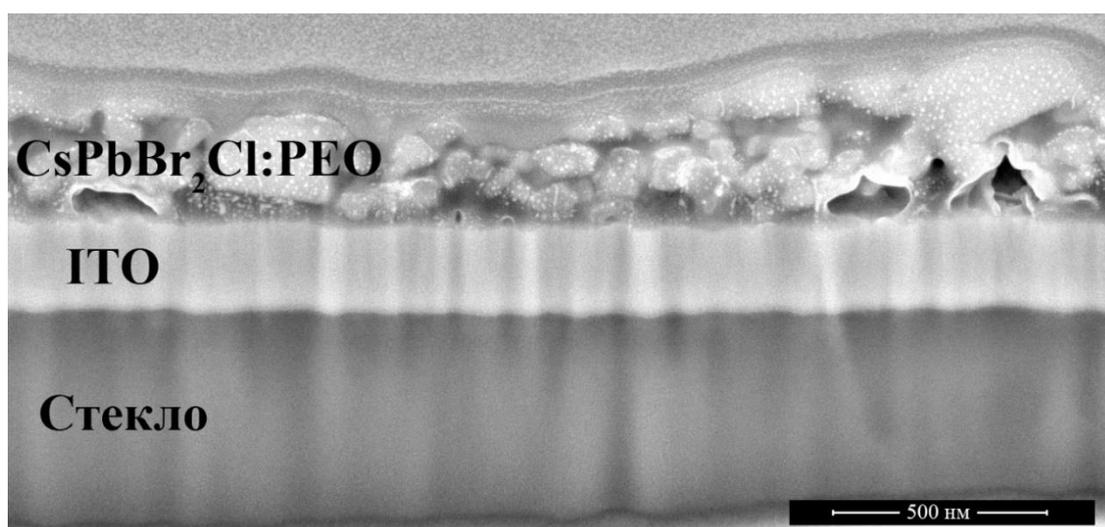


Рисунок 35 – Снимок СЭМ поперечного сечения тонкой пленки CsPbBr₂Cl:PEO на стеклянной подложке со слоем ITO

3.3. Гибридные перовскит-полимерные светодиоды на основе тонких пленок CsPbBr₂Cl:PEO

На основе полученных перовскит-полимерных пленок с высокой фазовой стабильностью были изготовлены однослойные гибридные светодиоды. К полученной структуре «стеклянная подложка/слой ITO/перовскит-

полимерный слой» (рис. 35) добавлялся верхний электрод из индий-галлиевой (In-Ga) эвтектики (рис. 36). Принцип работы таких устройств показан на рисунке 37 [20]:

1. При подаче напряжения в структуре возникает электрическое поле, вызывающее частичную диссоциацию перовскита на катионы (Cs^+) и анионы (Cl^- и Br^-), дрейфующие в твердом электролите РЕО в направлениях, соответственно, катода (In-Ga) и анода (ITO).

2. Области объемного заряда формируют в активном слое *p-i-n* структуру.

3. Электроны и дырки туннелируют сквозь тонкие энергетические барьеры и рекомбинируют в области собственной проводимости перовскита, излучая свет.

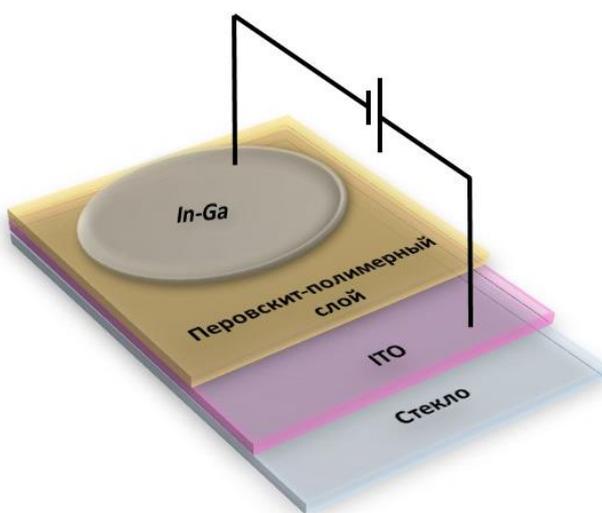


Рисунок 36 – Схематичное представление структуры однослойного гибридного перовскит-полимерного светодиода

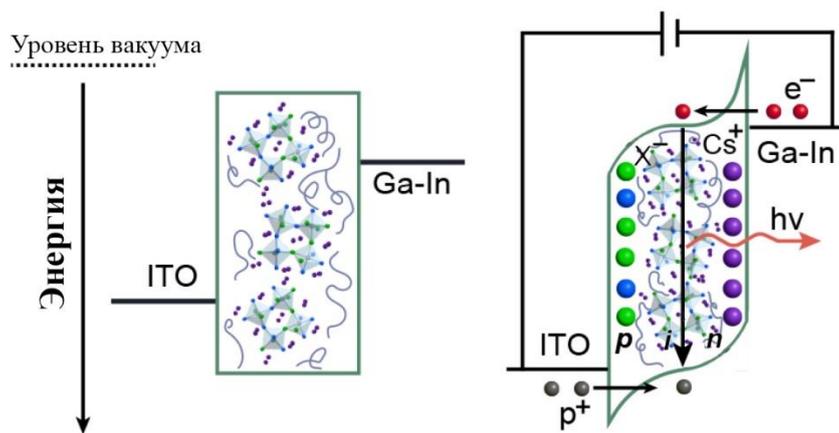


Рисунок 37 – Принцип работы однослойного гибридного перовскит-полимерного светодиода

Экспериментальные образцы светодиодов показали стабильную эмиссию с пиком излучения $\lambda_{max} = 488$ нм. Напряжение включения таких устройств составило 2,4 В, максимальная яркость составила 220 кд/м². Фото рабочего образца и его характеристики представлены на рисунках 38-41.

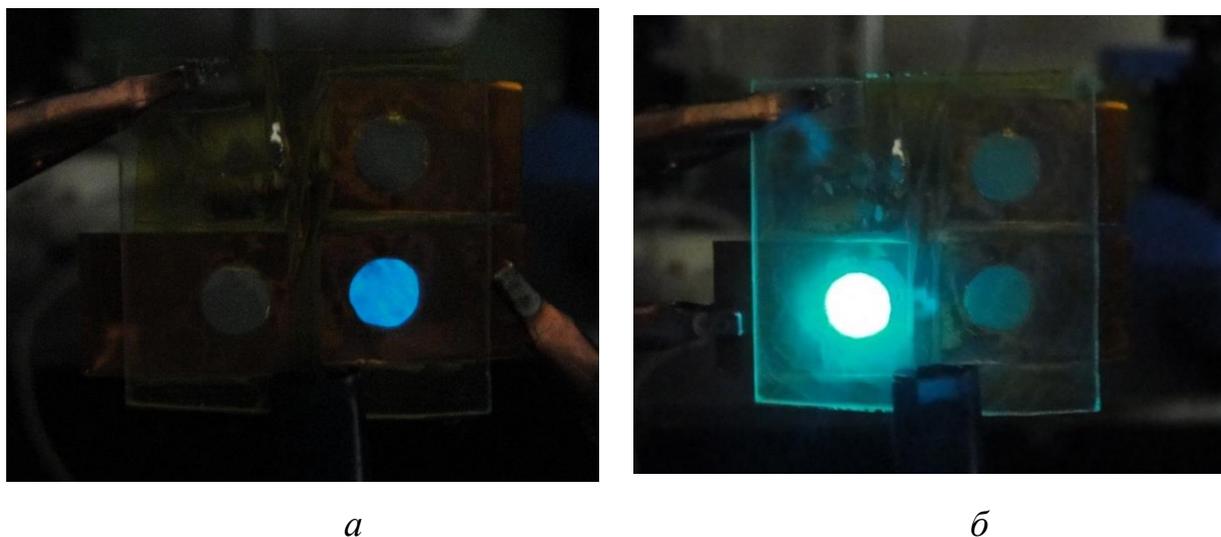


Рисунок 38 – Фото рабочего образца синего peroLED: *a* – при приложенном напряжении 2,4 В; *б* – при приложенном напряжении 3,5 В

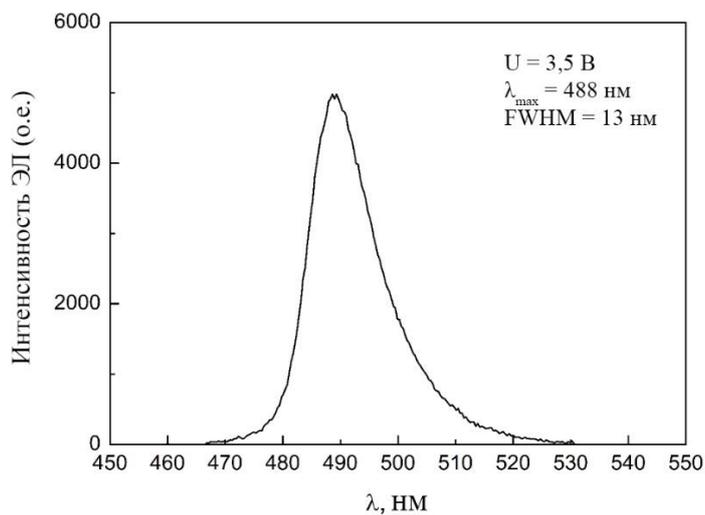


Рисунок 39 – Спектр ЭЛ образца синего perovLED

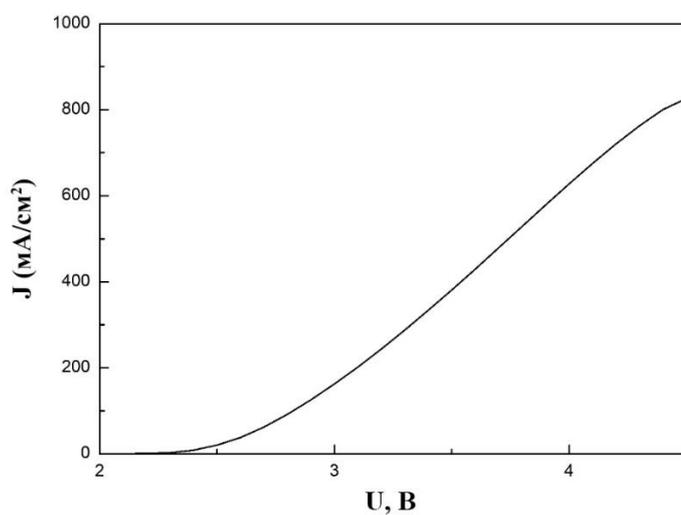


Рисунок 40 – Вольтамперная характеристика образца синего perovLED

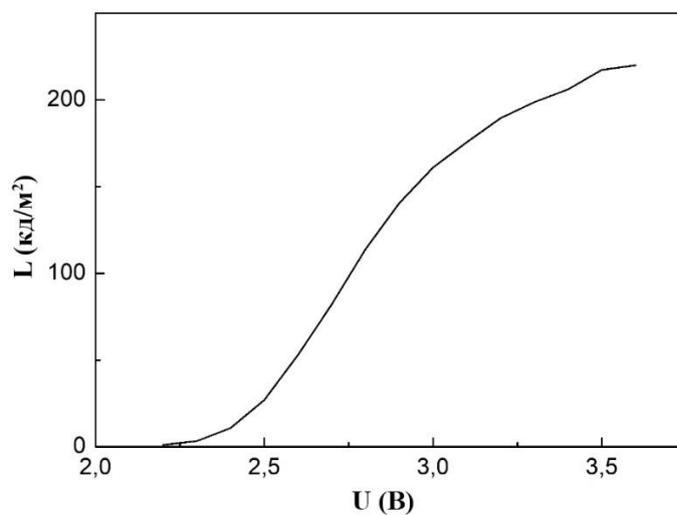


Рисунок 41 – Вольт-яркостная характеристика образца синего perovLED

ВАХ образца светодиода при низких напряжениях соответствует характерной зависимости для диода. После значения 3 В зависимость приобретает линейный характер. Это можно объяснить формированием *p-i-n* структуры, и снижением сопротивления эмиссионного слоя. В результате падение большей части напряжения происходит на электродах (сопротивление слоя ITO ~10 Ом/м²). Пиковая мощность устройства при напряжении 4,5 В составляет 0,93 Вт, что ведет к сильному разогреву структуры и физической деградации материала. Этим можно объяснить загиб ВАХ в области значений напряжения выше 4 В. Это влияет на снижение эффективности ЭЛ по току (рис. 42). Также разогрев структуры повышает сопротивление ЭЛ слоя уменьшает вероятность излучательной рекомбинации из-за рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях перовскит-полимерного материала и их безызлучательной релаксации.

Эффективность ЭЛ по току (CE) для светодиодов определяется как

$$CE = \frac{L}{J},$$

где L – это яркость светодиода, а J – плотность тока. Точке наибольшей эффективности ($U = 2,6$ В) соответствует мощность 247 мВт.

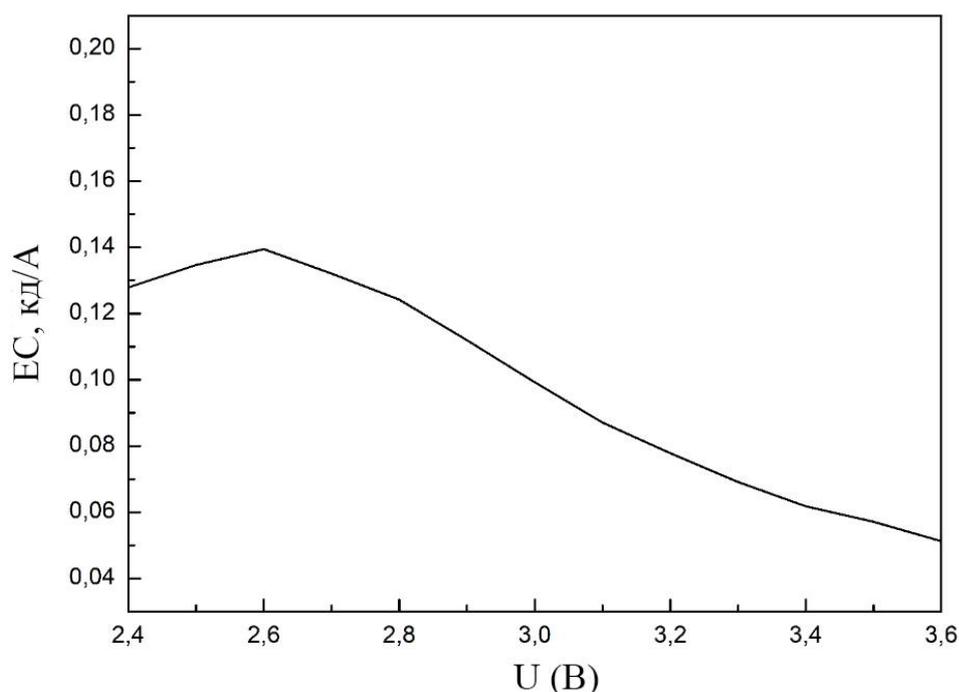


Рисунок 42 – График эффективности по току для образца синего perovLED

Полученные ЭЛ характеристики (таблица 2) превосходят характеристики многих многослойных светодиодов на основе перовскитов со схожим химическим составом, излучающих в области ~ 485 нм (таблица 3) [14]. Это свидетельствует о преимуществе и перспективности разработанной технологии для создания светодиодов нового поколения.

Таблица 2 – Характеристики изготовленных perOLED

Год	Материал эмиссионного слоя	λ , нм	FWHM, нм	$U_{\text{вкл}}$, В	CE_{max} , кд/А	L_{max} , кд/м ²
2019	CsPbBr ₂ Cl	488	13	2,4	0,14	220

Таблица 3 – Характеристики perOLED со схожим составом перовскита

Год	Материал эмиссионного слоя	λ , нм	FWHM, нм	$U_{\text{вкл}}$, В	CE_{max} , кд/А	L_{max} , кд/м ²
2015	MAPbBr _{1.08} Cl _{1.92}	482	≈ 20	$\approx 3,4$	$\approx 3,5 \cdot 10^{-4}$	$\approx 1,8$
2016	CsPb Br _x Cl _{3-x} (QD)	490	19	≈ 5	9	35
2016	CsPb Br _{1.5} Cl _{1.5} (QD)	480	17	$\approx 5,3$	-	8,7
2016	CsPb(Cl/Br) ₃ (QD)	495	21	4,1	-	700
2017	CsPbBr _x Cl _{3-x} (QD)	470	20	$\approx 3,7$	0,18	≈ 200
2018	CsPbCl ₂ Br (QD)	484	20	4,5	0,11	31
2018	CsPbBr ₃ (НП)	480	35	4,5	-	25

4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕРОВСКИТ-ПОЛИМЕРНЫХ СВЕТОДИОДОВ

Технологический процесс изготовления светодиодов на основе гибридных перовскит-полимерных пленок включает в себя ряд потенциально опасных и вредных факторов. Поэтому важным вопросом является обеспечение безопасности выполнения всех этапов технологического процесса. Задачей данного раздела работы является выявление факторов, угрожающих здоровью и жизни человека при работе и приведение примеров возможных мероприятий для снижения риска возникновения опасных ситуаций.

4.1. Опасные и вредные факторы при выполнении технологического процесса изготовления гибридных перовскит-полимерных светодиодов

Процесс изготовления перовскит-полимерных светодиодов включает в себя следующие стадии:

1. Приготовление растворов прекурсоров перовскита
2. Подготовка подложек для устройств (физическая и химическая очистка, фотолитография)
3. Нанесение растворов на подложки методом центрифугирования с последующим отверждением (отжигом) на электрической плитке при высоких температурах
4. Нанесение металлического электрода

Согласно ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» [21] среди всех потенциально опасных и вредных факторов данного технологического процесса следует выделить следующие:

- применение химических веществ различных классов опасности (остро токсичные, канцерогенные и др.)
- осуществление операций с использованием высокотемпературных нагревательных элементов

Рассмотрим каждый из перечисленных факторов.

4.2. Применение химических веществ различных классов опасности

При выполнении различных стадий технологического процесса используются различные химические вещества, способные при контакте с человеком нанести вред здоровью. Главным нормативным документом, регламентирующим условия применения и хранения веществ, является ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.» [22]. В этом стандарте рассмотрена классификация вредных веществ в зависимости от, например, ПДК в воздухе, летальной дозы при введении в желудок и при нанесении на кожу и т. д. Особое внимание уделяется мероприятиям по обеспечению безопасности труда и контролю содержания вредных веществ в воздухе рабочей среды.

Согласно ГОСТ 12.1.007-76, вредными считаются вещества, способные при контакте с организмом человека при нарушении требований безопасности привести к производственным травмам, профессиональным заболеваниям и отклонениям от состояния здоровья. По нормативам данного документа химикаты, используемые в технологическом цикле изготовления перовскит-полимерных светодиодов, относятся к следующим классам опасности:

1. Бромид свинца ($PbBr_2$) – 1 класс опасности. Соли свинца действуют преимущественно на нервную систему, костный мозг, кровь, сосуды и вызывают заболевания центральной нервной системы (острая энцефалопатия, рассеянный склероз), мышечной системы, лейкемию, заболевания печени и почек.

2. Хлорид цезия ($CsCl$) – 3 класс опасности. Умеренно опасное вещество по степени воздействия на организм. Обладает раздражающим действием на кожу, слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Может загрязнять окружающую среду.

3. Диметилсульфоксид (DMSO) – 3 класс опасности. Умеренно опасное вещество, по характеру действия в остром опыте — нейротропный препа-

рат. Вызывает симптомы возбуждения ЦНС (повышение рефлекторной возбудимости, агрессивность, клонические судороги), а также признаки угнетения нервных функций (урежение дыхания, адинамия, боковое положение). Обладает гемолитическими свойствами, вызывает гемолиз и гематурию. Усиливает жажду и мочеотделение. Легко проникает через все биологические мембраны.

4. Высокомолекулярный полиэтиленоксид (PEO) – 4 класс опасности. Малоопасное вещество по воздействию на организм по параметрам токсикометрии. Вызывает поражение центральной нервной и дыхательной систем, печени, почек, мочевыводящих путей, слабо раздражает кожу, раздражает слизистые оболочки глаз. Горючее вещество.

В соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.007-76 в рамках обеспечения безопасного использования материалов при изготовлении перовскит-полимерных светодиодов все используемые в работе химические реактивы и растворители должны храниться в соответствии с инструкциями по эксплуатации в герметичных упаковках с маркировкой, информирующей о степени опасности вещества. Работу с химикатами и растворителями следует осуществлять исключительно в вытяжных шкафах и перчаточных боксах во избежание попадания вредных веществ в организм через органы дыхания. При работе с растворителями внутри перчаточного бокса необходимо проявлять особенную осторожность во избежание попадания растворителя на перчатки, поскольку это может привести к разъеданию материала перчаток и разгерметизации бокса. Кроме того, во избежание попадания химикатов на кожу и в глаза работа с любыми реактивами осуществляется в одноразовых защитных перчатках и защитной одежде (халате и очках). При выполнении различных стадий технологического процесса необходимо использовать разные пары одноразовых защитных перчаток, и проводить работу на специализированном рабочем месте, аттестованном в соответствии с применяемыми материалами и выполняемыми функциями. Во избежание попадания химикатов в организм через желудочно-кишечный тракт категорически запрещается употребление пищи в помещениях, где производятся работы.

4.3. Осуществление операций с использованием высокотемпературных нагревательных элементов

В рамках технологического этапа нанесения тонких пленок из перовскит-полимерного раствора при изготовлении светодиодов завершающей стадией каждого нанесения пленки является ее тепловым отверждением (отжигом) на электрической плитке при температурах от 100 до 200° С. Помимо этого, при фотолитографии подложек для устройств осуществляется задубливание фоторезистивных масок при температуре 120° С. Согласно ГОСТ Р 51337-99 «Безопасность машин. Температуры касаемых поверхностей. Эргономические данные для установления предельных величин горячих поверхностей» [23] в случае контакта металлической поверхности нагревательного прибора в течение 1 секунды нижняя граница области ожогового порога составляет 65° С. Поэтому во избежание получения ожогов при работе с электрическими плитками на высоких температурах все манипуляции – помещение подложек на нагретую поверхность плитки, перемещение и удаление с нагретой поверхности, производятся с использованием пинцетов и в защитных перчатках. В случае использования электрической плитки внутри перчаточного бокса следует проявлять особенную осторожность, поскольку при контакте защитной перчатки с нагретой до высокой температуры поверхностью плитки возможно плавление материала перчатки и разгерметизация перчаточного бокса. Кроме того, поскольку некоторые химические вещества, участвующие в технологическом процессе, классифицируются как горючие (полиэтиленоксид), во избежание воспламенения при работе на воздухе следует учитывать максимально допустимую температуру нагрева каждого реактива и их соединений, указанную в паспортах безопасности химической продукции.

Общим требованием к нагревательным элементам, используемым при работе, является наличие индикации включения нагревательного элемента и отображение на дисплее температуры нагретой поверхности с известной погрешностью. Запрещается использовать установки с поврежденным дисплеем или индикатором включения.

При получении термического ожога в зависимости от его тяжести необходимо оказать первую медицинскую помощь в соответствии с инструкцией по охране труда, принятой в учреждении, в котором производятся работы.

4.4. Мероприятия, направленные на предотвращение опасных и вредных ситуаций в ходе выполнения работы

Для предотвращения опасных ситуаций и снижения ущерба от вредных факторов, рассмотренных выше, в рамках технологического процесса изготовления перовскит-полимерных светодиодов предлагается проводить следующие организационные мероприятия:

- допускать к выполнению этапов технологического процесса персонал, прошедший инструктаж по охране труда, и стажировку под контролем опытного работника в течение 14 дней;
- проводить ежеквартальное обучение по охране труда с записью о прохождении в журнал регистрации инструктажей охраны труда (первичный, повторный, внеплановый и целевой) с перечнем изученных инструкций;
- хранить инструкции по работе с технологическими установками в непосредственной близости от этих установок;
- соблюдать правила гигиены и поведения в рабочих помещениях;
- хранить опасные химические вещества в соответствии с руководством изготовителя, не использовать просроченные химикаты;
- этапы технологического процесса проводить только на специализированных рабочих местах, аттестованных для выполнения соответствующих операций;
- применять только поверенные средства измерения и аттестованные технологические установки в процессе изготовления перовскит-полимерных светодиодов;
- использовать маркировку и индикацию при использовании опасных явлений (химическое травление, высокотемпературный нагрев);

- осуществлять все операции технологического процесса в вытяжных шкафах и перчаточных боксах, в специальной защитной одежде с элементами защиты органов дыхания и зрения, а также с использованием сменных одноразовых защитных перчаток для различных этапов процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были получены образцы пленок состава $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ методом анионного обмена в паровой фазе, охарактеризована их структура и оптические свойства. Обнаружено, что пленки смешанного состава CsPbBr_2Cl проявляют фотоиндуцированную фазовую нестабильность (эффект сегрегации) в следствие анионного обмена между зернами перовскита.

Для подавления эффекта сегрегации был применен подход введения в раствор перовскитных прекурсоров полимерного материала (полиэтиленоксида - ПЕО) для уменьшения размеров зерен перовскита и их изоляции друг от друга в полимерной матрице. В результате были получены композитные пленки $\text{CsPbCl}_2\text{Br}:\text{PEO}$. Их исследование показало, что уменьшение размеров перовскитных доменов приводит к увеличению их поверхностной энергии относительно объемной и к установлению оптимальной дистанции между зернами в объеме полимерного слоя, препятствуя анионному обмену.

Изготовленные в ходе работы образцы светодиодов на основе перовскит-полимерных пленок показали ЭЛ с напряжением включения 2,4 В и яркостью 220 кд/м² при 3,5 В, что превосходит характеристики многослойных перовскитных светодиодов, излучающих синий свет, изготовленных многими научными группами, проводящими исследования в данной области.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Halide-Perovskite Resonant Nanophotonics / Sergey Makarov, Aleksandra Furasova, Ekaterina Tiguntseva et al. // *Advanced Optical Materials*. 2018, 1800784. p. 1–3
2. Structural effects on optoelectronic properties of halide perovskites / Kun Chen, Stefan Schunemann, Seulki Songb and Harun Tuysuz // *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47. p. 7045–7050.
3. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut / L. Protesescu, S. Yakunin, M. Bodnarchuk et al. // *Nano Letters*, 2015, 15(6), 3692–3696.
4. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics / E. Hoke, D. Slotcavage, E. Dohner et al. // *Chemical Science*, 2015, 6(1). p. 613-617
5. Nontemplate Synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Nanoparticles / L. Schmidt, A. Pertegás, S. González-Carrero at al. // *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(3), p. 850–853.
6. Control of Emission Color of High Quantum Yield CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Quantum Dots by Precipitation Temperature / H. Huang, A. Susa, S. Kershaw at al. // *Advanced Science*, 2015, 2(9), p. 1500194.
7. Structure-Tuned Lead Halide Perovskite Nanocrystals. / Y. Hassan, Y. Song, R. Pensacket al. // *Advanced Materials*, 2015, 28(3), p. 566–573.
8. Tuning the Optical Properties of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Anion Exchange Reactions / Q. Akkerman, V. D’Innocenzo, S. Accornero, et al. // *American Chemical Society*, 2015, 137, p. 10276–10281.
9. Mesoporous Silica Particle Integrated with All-Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Quantum-Dot Nanocomposite (MP-PQDs) with High Stability and Wide Color Gamut Used for Backlight Display / H. Wang, S. Lin, A. Tang et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016, 55, p. 1 – 6.

10. Tunable Length and Optical Properties of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Nanowires with a Few Unit Cells / D. Amgar, A. Stern, D. Rotem et al. // Nano Letters, 2017, 17, p. 1007–1013.
11. Layer-controlled two-dimensional perovskites: synthesis and optoelectronics / J. Jagielski, S. Kumar, W. Yu et al. // Material Chemistry C, 2017, 5, p. 5610–5627.
12. Ligand-Mediated Modulation of Layer Thicknesses of Perovskite Methylammonium Lead Bromide Nanoplatelets / J. Cho, Y. Choi, T. O’Loughlin, et al. // Chemistry of Materials, 2016, 28, 6909–6916.
13. Perovskite photonic sources / B. Sutherland, E. Sargent // Nature Photonics, 2016, 10(5), p. 295–302.
14. Metal Halide Perovskite Light-Emitting Devices: Promising Technology for Next-Generation Displays / Min Lu, Yu Zhang, Shixun Wang et al. // Advanced Functional Materials. 2019, p. 1902008.
15. Blue perovskite light-emitting diodes: progress, challenges and future directions / N. Kumawat, X. Liu, D. Kabra et al. // Nanoscale, 2019, 11, p. 2109–2120
16. Reducing Architecture Limitations for Efficient Blue Perovskite Light-Emitting Diodes / M. Gangishetty, S. Hou, Q. Quan, D. Congreve // Advanced Materials, 2018, 30, p. 1706226.
17. Efficient Blue and White Perovskite Light Emitting Diodes via Manganese Doping / S. Hou, M. Gangishetty, Q. Quan, D. Congreve // Joule 2, 2018 p. 1–13
18. Stabilizing the α -Phase of CsPbI₃ Perovskite by Sulfobetaine Zwitterions in One-Step Spin-Coating Films / Q. Wang, X. Zheng, Y. Deng, et al. // Joule, 2017, 1(2), p. 371–382.
19. Phase Transitions in Ternary Caesium Lead Bromide / M. Rodova, J. Brozek, K. Knížek et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2003, 71, 667–673.

20. Cesium lead mixed-halide perovskites in polymer matrix / A. Pushkarev, V. Korolev, S. Anoshkin et al. // Journal of Physics: Conf. Series. 2018, 1092. p. 1-7.

21. ГОСТ 12.0.003-2015. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. М.: Стандартинформ, 2015.

22. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. М.: Стандартинформ, 1977.

23. ГОСТ Р 51337-99. Безопасность машин. Температуры касаемых поверхностей. Эргономические данные для установления предельных величин горячих поверхностей. М.: Госстандарт России, 1999.