

УДК 621.3.049.77

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ГИБРИДНОГО ПЕРОВСКИТА

© О. И. Семенова¹, Д. С. Абрамкин¹, И. А. Дербезов¹,
А. Н. Шмаков², А. В. Гайслер¹, В. А. Гайслер¹

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

²Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5
E-mail: oisem@isp.nsc.ru

В широком температурном интервале исследованы структура и фотолюминесценция синтезированных кристаллов перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (метиламмония трийодида свинца). При повышении температуры до 130–140 К наблюдается переход от орторомбической к тетрагональной кристаллической решётке с изменением ширины запрещённой зоны. Обнаружен рост интенсивности стационарной фотолюминесценции при комнатной температуре с течением времени воздействия возбуждающего излучения. Предложена модель, объясняющая наблюдаемый рост интенсивности фотолюминесценции.

Ключевые слова: гибридные перовскиты, структурный фазовый переход, фотолюминесценция.

DOI: 10.15372/AUT20190504

Введение. Гибридные перовскиты — класс полупроводников с общей формулой ABX_3 , где А — катионы метиламмония (CH_3NH_3^+) или формадиния (CN_2H_4^+), В — ряд металлов: чаще всего свинец и олово, X — различные анионы галогенов: хлора, брома, йода. С использованием данного типа материалов за последние пять лет наблюдается значительный прогресс в области создания тонкоплёночных солнечных элементов [1, 2], светоизлучающих диодов [3], датчиков гамма- и рентгеновского излучения [4]. Главным преимуществом металлорганических перовскитов является то, что для их получения используются распространённые исходные соединения и простые технологические приёмы. Синтез плёнок, основанный на осаждении из растворов при комнатной температуре, позволяет применять стеклянные и пластиковые подложки, а также современные методы струйной печати. Наибольшее количество публикаций посвящено исследованиям соединения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (метиламмония трийодида свинца). Следует отметить, что эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую для лабораторных солнечных элементов на данном полупроводниковом материале возросла с 3,5 % в 2009 году [5] до 22 % в 2017 году [2], т. е. сравнялась с КПД элементов на кремниевых подложках. Это обусловлено сочетанием уникальных физических свойств: оптимальной ширины запрещённой зоны ($E_g = 1,5$ эВ), высокого значения коэффициента поглощения солнечного спектра (10^5 см^{-1}), низкой энергии разложения экситонов (16 мэВ) и большой длины диффузии носителей заряда (около 1 мкм в плёнках, 175 мкм в монокристаллах).

Результаты последних лет [6–8] демонстрируют перспективность использования перовскитов в целях создания сверхминиатюрных и эффективных лазерных излучателей для оптических информационных систем. В [6, 7] сообщается о методах создания микролазеров с резонатором Фабри — Перо в форме нановискеров, имеющих высокую добротность и низкий уровень порогового возбуждения. На основе перовскита разработаны высокодоб-



Рис. 1. Фотография синтезированных кристаллов

ротные лазеры с резонатором в форме микродиска, поддерживающим моды «шепчущих галерей», демонстрирующие одномодовый генерационный режим [8].

Также интенсивно исследуется использование гибридных перовскитов для светоизлучающих диодов (Light-Emitting Diode, LED). Неоспоримым преимуществом в этих разработках является возможность изменения ширины запрещённой зоны полупроводника посредством количественного изменения соотношения разных анионов. Замена йода бромом и хлором в составе перовскита на основе свинца $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ даёт изменение E_g от 1,5 до 2,3 эВ. Приведены сообщения о зелёных, красных и ближних инфракрасных LED с квантовой эффективностью 20,3 % [9], 21,3 % [10] и 20,7 % [11].

Активные исследования структуры, оптических и электрофизических свойств этого материала в форме монокристаллов и поликристаллических плёнок продолжают во многих странах. Вместе с тем данные по некоторым свойствам материала значительно варьируются у разных авторов. Эти проблемы требуется решать, и наиболее объективные данные можно получать для монокристаллического материала. Задачей предлагаемой работы является синтез объёмных монокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и исследование структуры и оптоэлектронных свойств в широком диапазоне температур.

Методики исследований. Рост объёмных монокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ проводился из насыщенного раствора его порошка при контролируемом медленном понижении температуры и описан в [12, 13]. В качестве растворителя применялась йодистоводородная кислота HI. Синтез длился не менее 10 дней, что обеспечивало получение монокристаллов размером около 10 мм. Внешний вид полученных кристаллов показан на рис. 1. Эксперименты по исследованию структурных превращений кристаллов перовскита в широком температурном интервале были выполнены в ЦКП Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ СО РАН [14]. Рентгенограммы фиксировались в процессе охлаждения от комнатной температуры до 85 К. Использовалась рабочая длина волны излучения 0,1516 нм. Рентгенограммы были сведены в шкалу векторов рассеяния $4\pi \sin \theta / \lambda$, где θ — угол дифракции, λ — длина волны.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ измерялись на автоматизированном лазерном спектрометре, обеспечивающем регистрацию излучения в требуемом спектральном диапазоне 600–900 нм с разрешением ~ 1 нм. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение Nd:YAG- (532 нм) и He-Ne- (632,8 нм) лазеров. Образцы размещались в криостате Janis M22, позволяющем менять температуру в диапазоне 8–300 К.

Экспериментальные результаты и обсуждение. На рис. 2 представлены данные рентгено-структурного анализа образцов. Полученные результаты свидетельствуют о на-

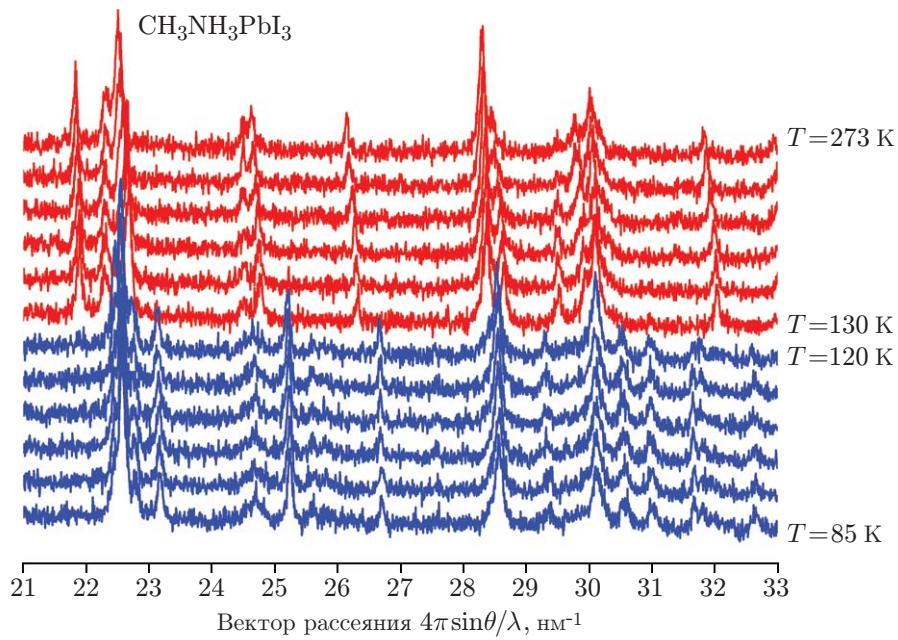


Рис. 2. Рентгенограммы кристаллов в интервале температур от 273 до 85 К

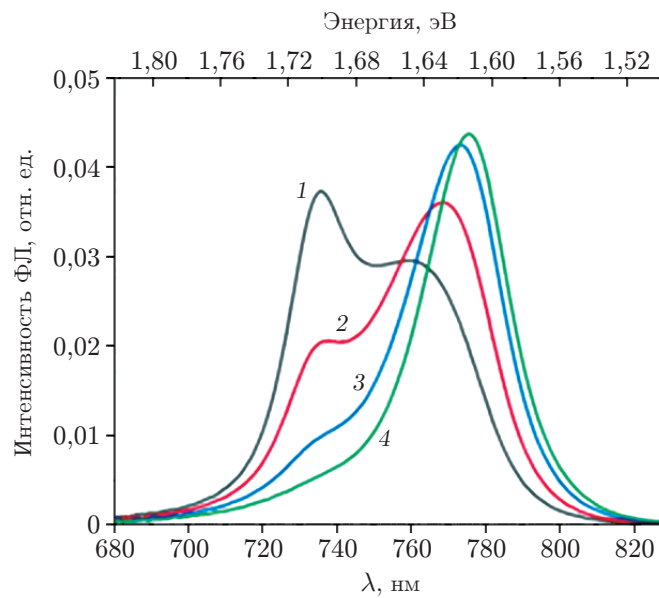


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции в диапазоне температур 110–140 К (кривая 1 — 110, 2 — 120, 3 — 130, 4 — 140 К)

личии структурного перехода от орторомбической фазы (пространственная группа $R\bar{3}m$) к тетрагональной (пространственная группа $14/m\bar{3}m$) при 130–140 К, что согласуется с данными из [15].

Спектры низкотемпературной стационарной ФЛ, измеренные при температурах 110–140 К и возбуждении лазерным излучением 532 нм, состоят из двух полос с максимумами на энергиях 1,61–1,64 эВ и 1,7 эВ (рис. 3). Форма полос хорошо описывается функцией Гаусса. Видно, что с ростом температуры происходит уменьшение интенсивности высокоэнергетической полосы и возрастание интенсивности низкоэнергетической полосы ФЛ. Трансформация спектров ФЛ в диапазоне температур 130–140 К связана с изменением E_g для кристаллических модификаций (1,7 эВ для орторомбической и 1,62 эВ для тетрагональной). Следует отметить, что результаты рентгенограмм и спектров ФЛ в области структурного фазового перехода хорошо согласуются между собой и с литературными данными по фотолюминесценции [16].

Исследование стационарной ФЛ проводилось при комнатной температуре с использованием возбуждающего излучения с длиной волны 632,8 нм. На рис. 4, *a*, *b* изображены спектры ФЛ, полученные при длительной засветке с применением He–Ne-лазера с длиной волны 632,8 нм и мощностью излучения 25 и 0,25 Вт/см². Образец постоянно находился под действием лазерного излучения, спектры измерялись после различного времени выдержки под излучением. Время измерения одного спектра (0,01–1 с) много меньше, чем интервал между измерениями (30 с).

В спектрах ФЛ видна полоса, связанная с рекомбинацией электрон-дырочных пар в перовските. Полоса имеет форму кривой Гаусса с максимумом на энергии 1,6–1,615 эВ и шириной на половинной интенсивности около 100 мэВ. Форма спектра и ширина полосы, превосходящая ожидаемое температурное размытие, указывают на значительное неоднородное уширение энергии оптического перехода в перовските.

Зависимости интегральной интенсивности ФЛ от времени выдержки под лазерным излучением различной мощности (25 и 0,25 Вт/см²) приведены на рис. 5, *a*, *b* соответственно. Видно, что с течением времени интенсивность ФЛ линейно растёт и спустя 2400 и 600 с для выдержки под 25 и 0,25 Вт/см² соответственно выходит на насыщение. При этом рост интенсивности над первоначальным уровнем составляет около 400 % для высокой мощности возбуждения и 20 % для низкой. После выдержки в темноте в течение 1 часа были проведены повторные измерения.

Как следует из рис. 5, *a*, интенсивность ФЛ снизилась до уровня 200 % от первоначальной, после чего её рост продолжился практически с той же скоростью. Также наблюдается изменение энергии максимума полосы ФЛ. При высокой мощности возбуждения с течением времени идёт снижение энергии максимума ФЛ, причём оно продолжается и после выхода интегральной интенсивности ФЛ на насыщение. При низкой мощности возбуждения энергия максимума растёт с течением времени и при выходе интенсивности ФЛ на насыщение стабилизируется. Обе зависимости характеризуются значительным разбросом значений.

В реальном полупроводнике может существовать множество локализованных состояний, связанных с атомами примесей, нарушением периодичности системы, дефектами структуры и др. Для объяснения полученных экспериментальных данных выдвигаем следующую гипотезу. Неравновесные фотовозбуждённые носители заряда захватываются на дефектные уровни в кристалле, чем блокируют безызлучательную рекомбинацию через дефекты. Это выражается в росте интенсивности ФЛ по мере зарядки дефектов. Одновременно с зарядкой дефектов неравновесными носителями заряда происходит их термическая активация (разрядка), и когда темпы зарядки и разрядки сравниваются, наступает стационарное состояние системы и насыщение роста интенсивности ФЛ. В такой модели уровень насыщения интенсивности ФЛ снижается при уменьшении мощности возбуждения, что и показывают эксперименты. Кроме того, данные демонстрируют, что выдержка в темноте

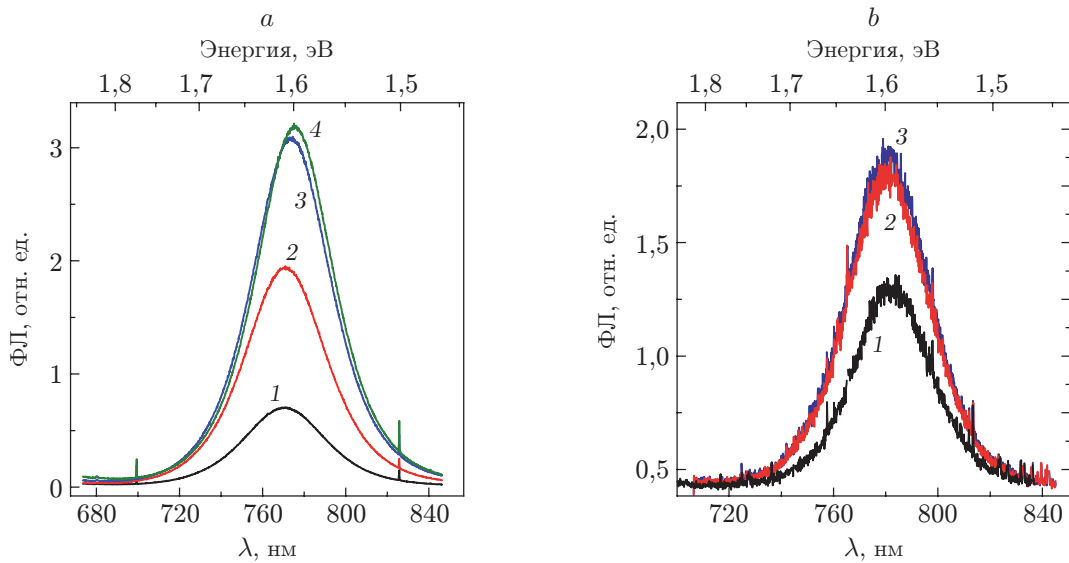


Рис. 4. Спектры стационарной ФЛ, полученные при разных плотностях мощности и временах непрерывной засветки: *a* — плотность мощности 25 Вт/см^2 и время засветки 1 — 0, 2 — 1200, 3 — 2400, 4 — 4200 с; *b* — плотность мощности $0,25 \text{ Вт/см}^2$ и время засветки 1 — 0, 2 — 600, 3 — 1200 с

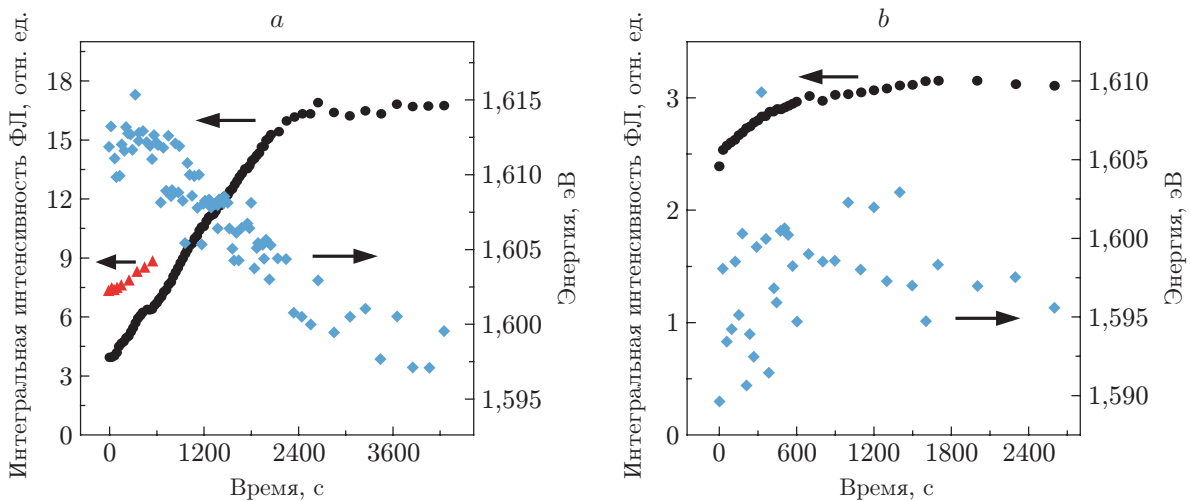


Рис. 5. Зависимости интегральной интенсивности ФЛ от времени выдержки под лазерным пучком (кружки) и энергии максимума ФЛ (ромбики): при плотности мощности 25 Вт/см^2 (*a*) и $0,25 \text{ Вт/см}^2$ (*b*). Треугольники — интегральная интенсивность, измеренная после часовой выдержки в темноте

приводит к частичной разрядке дефектов, увеличению темпа безызлучательной рекомбинации и, как следствие, падению интенсивности ФЛ. Последующее облучение лазером повторяет зарядку дефектов, что указывает на обратимость процесса. Для подтверждения данной гипотезы необходимо проведение аналогичных измерений при различных температурах. Ожидается, что снижение температуры приведёт к увеличению эффекта роста интенсивности ФЛ.

Что касается изменения энергии максимума полосы ФЛ с течением времени, то оно предположительно связано с изменением энергии оптического перехода в кристаллах при зарядке дефектов. Для проверки этого утверждения требуются дополнительные эксперименты.

Заключение. Синтезированы объёмные монокристаллы полупроводника — гибридного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Методами рентгеноструктурного анализа и фотолюминесценции показано наличие структурного фазового перехода в кристаллах перовскита в интервале температур 130–140 К, обусловленного переходом от орторомбической кристаллической решётки к тетрагональной и изменением ширины запрещённой зоны полупроводника от 1,7 до 1,62 эВ. При длительном воздействии лазерного излучения на кристалл при $T = 300$ К наблюдается существенный рост интенсивности сигнала ФЛ, что предположительно объясняется обратимым процессом зарядки и разрядки дефектов.

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотруднику Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН канд. хим. наук М. Р. Шарафутдинову за помощь в проведении эксперимента на синхротронном излучении.

Рентгенограммы снимались с использованием оборудования ЦКП СЦСТИ на базе ВЭПП-3/ВЭПП-4М/НЛСЭ ИЯФ СО РАН, поддержанного Министерством науки и высшего образования РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0012).

Финансирование. Работа по синтезу кристаллов и изучению ФЛ выполнена в рамках государственного задания при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 0306-2019-0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Tonui P., Oseni S., Sharma G. et al.** Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2018. **91**. P. 1025–1044.
2. **Yang W. S., Jung E. H., Park B. et al.** Iodine management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells // *Science*. 2017. **356**, Is. 6345. P. 1376–1379.
3. **Kumawat N. K., Liu X. K., Kabra D., Gao F.** Blue perovskite light-emitting diodes: progress, challenges and future directions // *Nanoscale*. 2019. **11**, Is. 5. P. 2109–2120.
4. **Yakunin S., Dirin D. N., Shynkarenko Y. et al.** Detection of gamma photons using solution-grown single crystals of hybrid lead halide perovskites // *Nature Photon*. 2016. **10**. P. 585–589.
5. **Kojima A., Teshima K., Shirai Y. et al.** Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *Journ. Am. Chem. Soc.* 2009. **131**, Is. 17. P. 6050–6051.
6. **Pushkarev A. P., Korolev V. I., Markina D. I. et al.** A few-minute synthesis of CsPbBr_3 nanolasers with a high quality factor by spraying at ambient conditions // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. **11**, Is. 1. P. 1040–1048.
7. **Zhu H., Fu Y., Meng F. et al.** Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors // *Nature Mater.* 2015. **14**. P. 636–642.
8. **Zhizhchenko A., Syubaev S., Berestennikov A. et al.** Single-mode lasing from imprinted halide-perovskite microdisks // *ACS Nano*. 2019. **13**, Is. 4. P. 4140–4147.
9. **Lin K., Xing J., Quan L. N. et al.** Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent // *Nature*. 2018. **562**. P. 245–248.

10. **Chiba T., Hayashi Yu., Ebe H. et al.** Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices // *Nature Photon.* 2018. **12**. P. 681–687.
11. **Cao Y., Wang N., Tian H. et al.** Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures // *Nature.* 2018. **562**. P. 249–253.
12. **Semenova O. I., Yudanova E. S., Yeryukov N. A. et al.** Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystals and films. Synthesis and characterization // *Journ. Cryst. Growth.* 2017. **462**. P. 45–49.
13. **Юданова Е. С., Дуда Т. А., Терещенко О. Е., Семенова О. И.** Свойства монокристаллов трийодиодоплюмбата(II) метиламмония // *Журнал структурной химии.* 2017. **58**, № 8. С. 1617–1622.
14. **Piminov P. A., Baranov G. N., Bogomyagkov A. V. et al.** Synchrotron radiation research and application at VEPP-4 // *Phys. Procedia.* 2016. **84**. P. 19–26. DOI: 10.1016/j.phpro.2016.11.005.
15. **Kawamura Y., Mashiyama H., Hasebe K.** Structural study on cubic–tetragonal transition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *Journ. Phys. Soc. Jap.* 2002. **71**. P. 1694–1697.
16. **Huang W., Yue Sh., Liu Yu et al.** Observation of unusual optical band structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite single crystal // *ACS Photon.* 2018. **5**, Is. 4. P. 1583–1590.

Поступила в редакцию 21.06.2019

После доработки 09.07.2019

Принята к публикации 07.08.2019
