

02

Особенности фотолюминесценции перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, синтезированных на наноструктурированной поверхности TiO_2

© Д.А. Афанасьев, Н.Х. Ибраев

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, 100028 Караганда, Республика Казахстан

e-mail: a_d_afanasyev@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2020 г.

В окончательной редакции 25.02.2020 г.

Принята к публикации 15.04.2020 г.

Исследовано влияние наноструктурированной поверхности диоксида титана на фотолюминесценцию пленок металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Обнаружено уменьшение интенсивности и времени жизни люминесценции $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ на поверхности TiO_2 , что указывает на перенос заряда с перовскита в диоксид титана. Наиболее эффективно перенос заряда протекает для перовскитных пленок, синтезированных на поверхности мезопористых пленок TiO_2 . Временная зависимость магнитного эффекта на люминесценции $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ на мезопористых пленках TiO_2 связана с рекомбинационной люминесценцией, обусловленной прямым и обратным переносом электронов между перовскитом и диоксидом титана.

Ключевые слова: диоксид титана, перовскит, наноструктурированные пленки, кинетика люминесценции, магнитный эффект.

DOI: 10.21883/OS.2020.08.49706.59-20

Введение

Исследования в области использования органических материалов для изготовления преобразователей солнечной энергии в электрическую привели к созданию двух новых видов солнечных ячеек — сенсibilизированных красителем солнечных ячеек (DSSC) и полимерных солнечных ячеек [1,2]. Работа, направленная на улучшение свойств DSSC-ячеек, в 2009 г. привела к созданию перовскитных солнечных ячеек (Perovskite solar cell — PSC) [3]. Основу этих ячеек составляет органо-неорганические соединения состава MaPbX_3 , где Ma — метиламмоний, X — галогены Br, I, Cl. За период с 2009 по 2020 г. перовскитные солнечные ячейки увеличили свой КПД от 3.8 до 25% [4].

Для изучения особенностей переноса заряда в PSC используются методы лазерной кинетической спектроскопии. Это позволяет оценить времена жизни носителей заряда, установить эффективность переноса заряда с перовскитной пленки в полупроводниковые слои с *n*- и *p*-типом проводимости и определить концентрацию дефектов в перовскитных пленках [5,6]. Несмотря на достигнутые результаты, до сих пор остаются вопросы, требующие более подробного их исследования. Одним из таких вопросов является влияние спинового состояния носителей заряда на эффективность трансформации световой энергии в электрическую в PSC.

Перовскиты обладают сильной спин-орбитальной связью, обусловленной наличием тяжелых атомов (Pb, I), что значительно влияет на время спин-решеточной релаксации для спин-коррелированных электрон-дырочных пар. При этом изменение величины спин-орбитального

взаимодействия приводит к изменению эффективности работы PSC [7]. Одними из хорошо развитых и широко применяемых методов изучения спинового состояния свободных носителей заряда и комплексов с переносом заряда являются методы, основанные на влиянии внешнего магнитного поля (МП) на величину фототока, интенсивности фотолюминесценции и электролюминесценции [8]. Данные методы позволяют определить особенности влияния внешнего МП на стадии образования, транспорта или рекомбинации носителей заряда в полупроводниковых материалах. Первым исследованием влияния внешнего МП на фототок, электролюминесценцию и фотолюминесценцию можно считать работу [9]. В ней при исследовании влияния внешнего МП на интенсивность фотолюминесценции при круговой поляризации лазерного фотовозбуждения был установлен механизм влияния внешнего МП на фотопроцессы в перовскитных пленках — Δg -механизм. Измерения позволили получить данные о значении Δg -фактора для электрон-дырочных пар в MaPbI_3 , которое оказалось равным $\Delta g \sim 0.65$.

В работе [10] при помощи квантово-химических расчетов из первых принципов на основе спин-орбитальной модели Рашбы показано, что скорость рекомбинации носителей заряда уменьшается из-за запрещенного по спине перехода в MaPbI_3 . Это в свою очередь улучшает эффективность трансформации световой энергии в электрическую в перовскитах. Данные результаты важны как для понимания механизма фотопроцессов в металлоорганических галогенидных перовскитах, так и для оптимизации конструирования PSC.

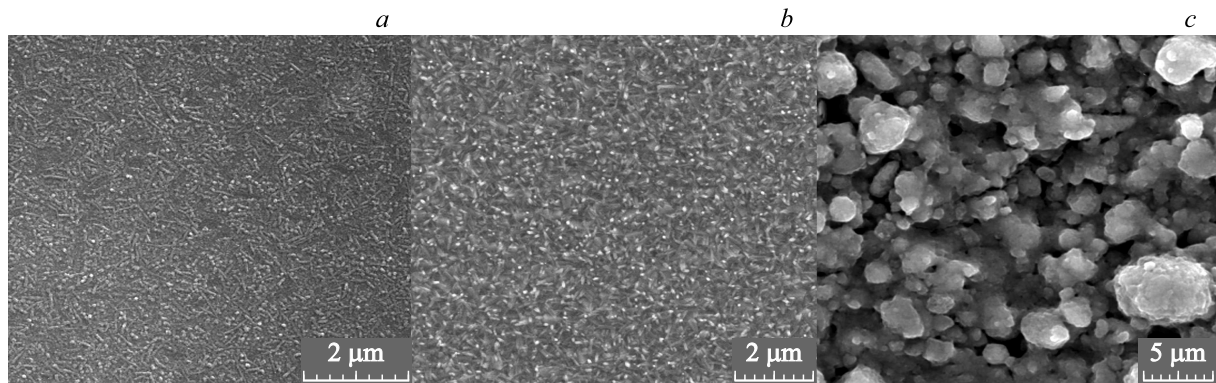


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности компактной (a), шероховатой (b) и мезопористой (c) пленок TiO_2 .

Продолжение работ, направленных на изучение влияния внешнего МП на фотопроцессы в PSC, позволило определить влияние подложки и условий обработки на свойства перовскитных пленок [7]. В работе [11] на основе методов времязрешенной спектроскопии измерены g -факторы экситонов и носителей заряда, времена спиновой релаксации и сверхтонкое взаимодействие носителей заряда и ядерных спинов. Также для определения подвижности и концентрации как основных, так и неосновных носителей заряда, времени рекомбинации, длины диффузии и коэффициента рекомбинации перспективным является использование метода измерения эффекта Холла при фотовозбуждении образцов [12].

Исследование кинетики люминесценции перовскитных пленок в МП позволит получить дополнительную информацию о процессах переноса заряда через интерфейс оксидный полупроводник–перовскит. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния морфологии поверхности пленки TiO_2 (компактная и мезопористая) на процессы переноса заряда в $\text{CH}_3\text{CNH}_3\text{PbI}_3$ и времязависимый магнитный эффект на фотолюминесценции перовскитных пленок.

Методика эксперимента

Для синтеза пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в качестве подложки были выбраны компактные (TiO_2/C), шероховатые (TiO_2/R) и мезопористые (TiO_2/M) пленки диоксида титана TiO_2 . Эти пленки были получены на поверхности стеклянных пластин, покрытых прозрачным электропроводящим слоем легированного фтором оксида олова (FTO) фирмы Sigma-Aldrich. Для изготовления компактных слоев TiO_2 использован раствор Ti-Nanoxide BL/SC (Solaronix). Применялась методика, рекомендованная производителем, для изготовления бездефектных пленок TiO_2/M . Для изготовления мезопористых пленок использовалась паста на основе 20-нанометровых анатазных наночастиц TiO_2 (Sigma-Aldrich) и этиленгликоля в качестве растворителя. Паста наносилась на поверхность подложки методом spin-coating. Концентрация TiO_2 и

условия нанесения пленки подбирались такими, чтобы толщина пленки была минимальной, а поверхность однородной. Шероховатые пленки были получены гидротермальным методом синтеза в герметичном автоклаве в течение 24 h при температуре 120°C . Методика синтеза образцов с наноструктурированной поверхностью TiO_2 и их свойства подробно описаны в работе [13]. Синтез перовскитной пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ проводился двухстадийным методом в соответствии с работой [14].

В работе в качестве материала с дырочным типом проводимости были использованы пленки Spiro-OMeTAD ($\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^{2'}, \text{N}^{2'}, \text{N}^7, \text{N}^7, \text{N}^{7'}, \text{N}^{7'}$ -octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine). Были приготовлены растворы Spiro-OMeTAD в хлорбензоле с добавками 4-tert-butyl-pyridine и bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt. Пленки получены методом центрифугирования в соответствии с методикой, подробно описанной в работах [14,15].

Микроструктурные свойства синтезируемых пленок исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN Mira 3. Регистрация спектров поглощения пленок производилась при помощи спектрофотометра Cary 300 (Agilent). Спектры флуоресценции измерялись на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent). Кинетика быстрой флуоресценции полимерных пленок измерялась на импульсном спектрофлуориметре с пикосекундным разрешением и регистрацией в режиме времякоррелированного счета фотонов фирмы Becker & Hickl. Возбуждение флуоресценции образцов проводилось с помощью импульсного полупроводникового лазера с длиной волны $\lambda_{\text{gen}} = 488 \text{ nm}$ с длительностью импульса на полувысоте $\tau = 120 \text{ ps}$. Исследование влияния внешнего магнитного поля на интенсивность люминесценции перовскитных пленок проводилось в соответствии с методикой, приведенной в работе [16].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки поверхности компактной (a), шероховатой (b)

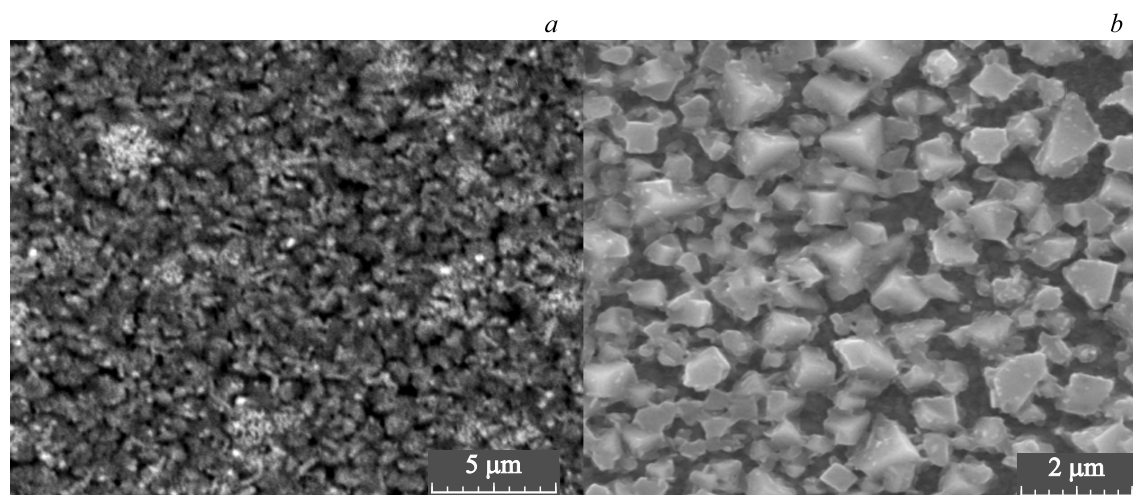


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения перовскитных пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ на поверхностях компактной (а) и мезопористой (b) пленок TiO_2 .

и мезопористой (с) пленок TiO_2 . Компактная пленка TiO_2 покрывает поверхность подложки полностью, без просветов. В плоскости подложки в пленке TiO_2/C наблюдаются структурные элементы сферической и цилиндрической форм. Диаметр сферических частиц составляет ~ 70 nm. Диаметр элементов цилиндрической формы также составляет 70 nm, длина — в диапазоне от 100 до 500 nm. Шероховатая пленка TiO_2 содержит наностержни со средним диаметром 50 nm. Наностержни расположены под различными углами к поверхности подложки. Толщина пленки TiO_2/R составляет ~ 600 nm. Мезопористая пленка TiO_2 — неравномерная по толщине и содержит зерна с размером от 400 nm до $5 \mu\text{m}$ (рис. 1, с). Данные зерна являются агрегатами наночастиц диоксида титана (размер частиц 20 nm), из которых была приготовлена пленка. Толщина пленки составляет ~ 500 nm.

На рис. 2 приведены снимки поверхности перовскита MaPbI_3 , синтезированного на компактной и мезопористой пленках TiO_2 . Перовскит MaPbI_3 на поверхности TiO_2/R идентичен пленке, полученной на TiO_2/M . Сравнение снимков, приведенных на рис. 1 и 2, показывает, что при синтезе перовскитных пленок происходит формирование структур, значительно отличающихся от структуры поверхности пленок TiO_2 . На поверхности TiO_2/C образуется плотная перовскитная пленка с характерными размерами зерен $\sim 1 \mu\text{m}$ (рис. 2, а). Перовскитные пленки на поверхности TiO_2/M имеют кристаллическую структуру с размером кристаллитов 100–200 nm (рис. 2, b). При этом кристаллиты распределены неплотно. Микроструктура перовскитных пленок на поверхности TiO_2/R идентична структуре пленок, полученных на TiO_2/M .

На рис. 3 показано изображение среза (поперечного сечения) образца „ $\text{TiO}_2/\text{M}-\text{MaPbI}_3$ “ с применением детекторов вторичных (SE) и отраженных электронов (BSE). Из полученного снимка определена толщина

Таблица 1. Толщина слоев исследуемых образцов

Образец	Слой TiO_2	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
$\text{TiO}_2/\text{C}-\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	100 nm	400 nm
$\text{TiO}_2/\text{R}-\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	600 nm	600 nm
$\text{TiO}_2/\text{M}-\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	500 nm	600 nm

различных слоев (табл. 1). Изображение, полученное с помощью BSE-детектора, показывает наличие трех слоев с разным составом. Нижний слой толщиной 600 nm принадлежит слою FTO. Средний, более темный слой — слой TiO_2 . Его толщина составляет ~ 260 nm. Верхний, более светлый слой соответствует перовскиту. В слое перовскита на снимке, полученном на BSE-детекторе, наблюдаются более темные участки, которые, скорее всего, принадлежат мезопористой пленке TiO_2 . Таким образом, для структур „ $\text{TiO}_2/\text{M}-\text{MaPbI}_3$ “ происходит формирование 3-слойной пленки. Нижний слой пленки представляет собой мезопористую пленку TiO_2 . Верхний слой представляет собой пленку $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ разной толщины (~ 600 nm). Между пленками TiO_2 и MaPbI_3 находится переходный пористый слой TiO_2 со сформированной в нем пленкой MaPbI_3 .

Для перовскитных пленок, синтезированных на поверхности пленок TiO_2 с различной морфологией поверхности, были измерены спектры поглощения и люминесценции. Спектры поглощения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ приведены на рис. 4, а. Для сравнения на рисунке приведены спектры поглощения пленок PbI_2 (кривая 5). Анализ данных показывает, что спектр поглощения пленки PbI_2 отличается от спектра поглощения пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Таким образом, на второй стадии при добавлении $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ на поверхность образца происходит формирование пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Спектры люминесценции пленок приведены на рис. 4, b. Максимум

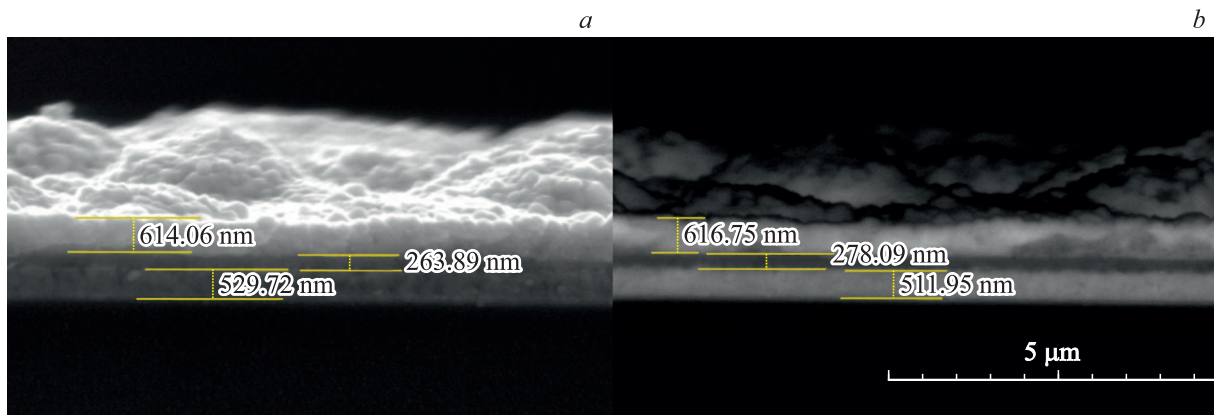


Рис. 3. Поперечное сечение пленки $\text{TiO}_2/\text{M}-\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при регистрации сигналов от детектора вторичных электронов (а) и отраженных электронов (b).

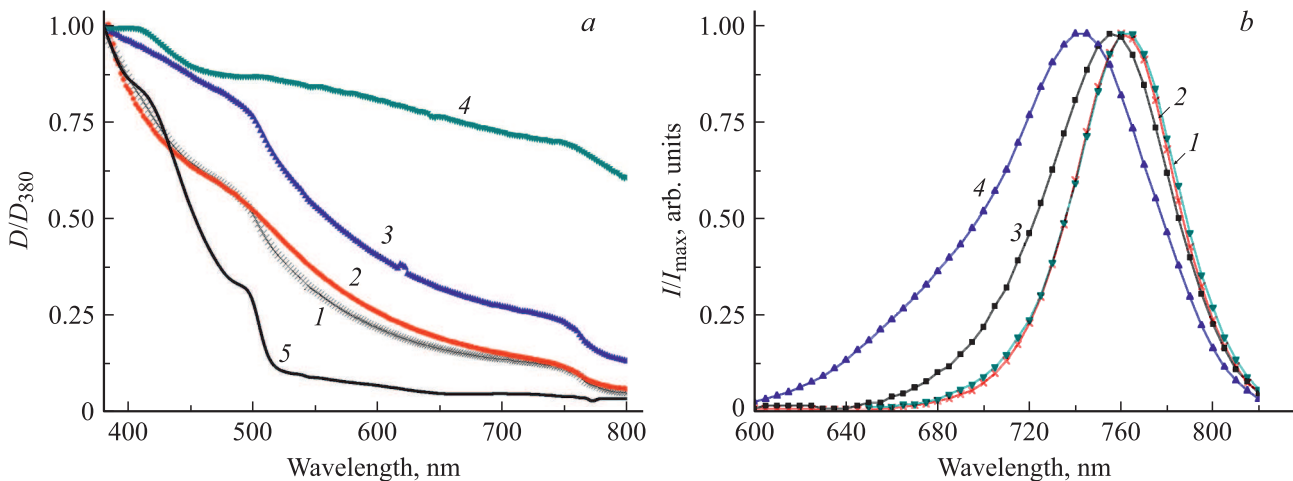


Рис. 4. Спектры поглощения (а) и люминесценции (b) пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, синтезированных на поверхности FTO (1), TiO_2/C (2), TiO_2/R (3), TiO_2/M (4) и спектр поглощения пленки PbI_2 (5).

интенсивности люминесценции приходится на диапазон длин волн от 740 до 765 нм и соответствует известным литературным данным [12,14]. В ряду перовскитных пленок на поверхностях FTO– TiO_2/C – TiO_2/R – TiO_2/M наблюдается сдвиг максимума интенсивности свечения в коротковолновую область спектра.

Ряд люминесцентных свойств перовскитов приведен в табл. 2. Показатель I_{max}/D_{470} (I_{max} — интенсивность люминесценции в максимуме, D_{470} — оптическая плотность перовскитной пленки при $\lambda_{\text{reg}} = 470$ нм) позволяет определить качество синтезированных пленок. Для пленок с большой концентрацией дефектов наблюдается меньшая интенсивность фотолюминесценции [14]. В качестве сравнения в таблице приведены данные по свойствам перовскитной пленки, полученной на поверхности FTO. Полученные данные показывают, что концентрация дефектов больше для перовскитных пленок на FTO. Для пленок TiO_2 отношение I_{max}/D_{470} практически не меняется от пленки к пленке, что говорит о формировании

перовскитной пленки одинакового качества для пленок TiO_2 с различной морфологией поверхности.

Информацию о временных характеристиках процесса переноса носителей заряда с перовскитной пленки в слои с *n*- и *p*-типом проводимости можно получить из измерений кинетики люминесценции образцов. Кинетика люминесценции пленок в наносекундном временном диапазоне содержит стадию разгорания и тушения свечения (рис. 5). Время разгорания свечения (Δt , рис. 5, а) зависит от свойств поверхности, на которой сформирована перовскитная пленка. Наибольшее время нарастания свечения наблюдается для перовскита на поверхности FTO, наименьшее — для перовскита на мезопористой поверхности TiO_2 . Для образца MaPbI_3 на FTO кинетика люминесценции имеет экспоненциальную форму затухания с временем жизни $\tau = 22.3$ нс (табл. 3, $k = 1/\tau$). Данное время близко к значению τ , полученному для перовскитной пленки MaPbI_3 на поверхности стекла [6,7]. Для пленки MaPbI_3 на поверхности пленок TiO_2 происходит уменьшение времени жиз-

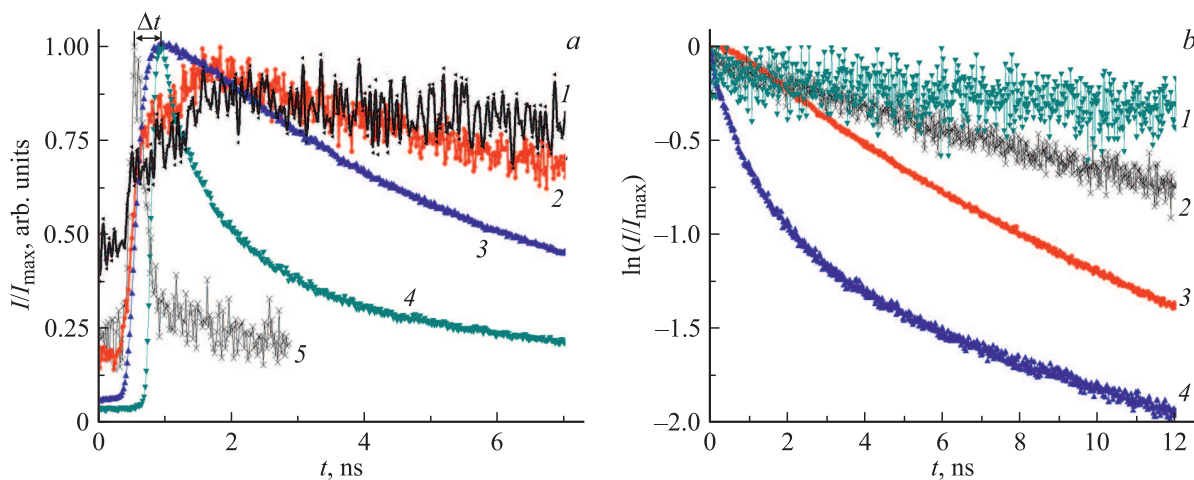


Рис. 5. Кинетика люминесценции перовскитных пленок (а) на различных поверхностях и логарифмические кривые кинетики люминесценции (b): 1 — FTO–MAPbI₃, 2 — TiO₂/C–MAPbI₃, 3 — TiO₂/R–MAPbI₃, 4 — TiO₂/M–MAPbI₃, 5 — форма лазерного импульса.

Таблица 2. Влияние свойств пленок TiO₂ на интенсивность люминесценции перовскитной пленки и коэффициенты тушения интенсивности люминесценции и времени жизни при нанесении на перовскит пленки Spiro-OMeTAD

Образец	I_{\max}/D_{470}^*	I_1/I_2^{**}	τ^1/τ^{2***}
FTO–CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0.065	15.2	3.19
TiO ₂ /C–CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0.16	4.08	1.08
TiO ₂ /R–CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0.16	3.78	1.10
TiO ₂ /M–CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0.15	1.5	1.64

Примечание. * D_{470} — оптическая плотность перовскитной пленки при $\lambda_{\text{reg}} = 470$ ns, ** I_1, I_2 — интенсивности люминесценции перовскита до и после нанесения пленки Spiro-OMeTAD, *** τ_1, τ_2 — времена жизни люминесценции перовскита до и после нанесения пленки Spiro-OMeTAD.

ни люминесценции и рост скорости переноса заряда k (табл. 3).

Можно предположить, что наличие стадий роста и падения интенсивности свечения в кинетических кривых (1–4, рис. 5, а) связано с генерацией носителей заряда и дальнейшей их рекомбинацией в перовскитной пленке. Уменьшение времени задержки Δt между лазерным импульсом и началом кинетики затухания люминесценции для MAPbI₃ на шероховатой и мезопористой поверхностях TiO₂ может быть связано с ростом концентрации дефектов в пленке или с уменьшением времени, необходимого для достижения носителями заряда центра рекомбинации. Однако сравнение величины I_{\max}/D_{470} для перовскитных пленок, полученных на различных поверхностях TiO₂, показывает одинаковое значение данного параметра. Это позволяет говорить о близком значении концентрации дефектов в перовскитных пленках на различных поверхностях TiO₂. Поэтому основной причиной уменьшения задержки в генерации люминесценции для MAPbI₃ на поверхности TiO₂ может быть

уменьшение времени, необходимого для достижения носителями заряда центров рекомбинации.

Показатели I_1/I_2 и τ_1/τ_2 (табл. 2) позволяют оценить эффективность переноса дырки с перовскита в слой Spiro-OMeTAD и косвенно оценить эффективность переноса электронов с перовскитной пленки в пленку с электронной проводимостью (TiO₂). Сравнение величин I_1/I_2 и τ_1/τ_2 показывает, что наиболее эффективным переносом электрона обладает образец „TiO₂/M–MAPbI₃“. Дырочный перенос носителей заряда наиболее эффективно протекает в образце „FTO–MAPbI₃“.

Для пленки MAPbI₃ на поверхности пленок TiO₂ происходит уменьшение времени жизни люминесценции (табл. 3). Как известно [6], эффективность переноса заряда можно оценить по тушению интенсивности или времени жизни свечения. Кинетика затухания люминесценции образцов „TiO₂/C–MAPbI₃“ и „TiO₂/R–MAPbI₃“ является экспоненциальной (рис. 5, b). В случае образца „TiO₂/M–MAPbI₃“ кинетика свече-

Таблица 3. Временные характеристики экстракции носителей заряда из перовскитных пленок

Образец	k_1, ns^{-1*}	k_2, ns^{-1**}	$\Delta t, \text{ns}^{***}$
FTO–CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0.045	0.098	1.53
TiO ₂ /C–CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0.043	0.004	1.20
TiO ₂ /R–CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0.139	0.015	0.49
TiO ₂ /M–CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0.165	0.106	0.47

Примечание. * Константа скорости переноса электрона с перовскитной пленки в пленку диоксида титана $k_1 = 1/\tau$. ** Константа скорости переноса с перовскита в Spiro-OMeTAD k_2 определялась как $k_2 = k_{\text{MAPbI}_3\text{-Spiro-OMeTAD}} - k_{\text{MAPbI}_3}$, где k_{MAPbI_3} и $k_{\text{MAPbI}_3\text{-Spiro-OMeTAD}}$ — константы переноса носителей заряда, определенные для образцов перовскитных пленок до и после нанесения пленки Spiro-OMeTAD. *** Время нарастания интенсивности люминесценции после лазерного возбуждения. Способ определения величины Δt приведен на рис. 5, а.

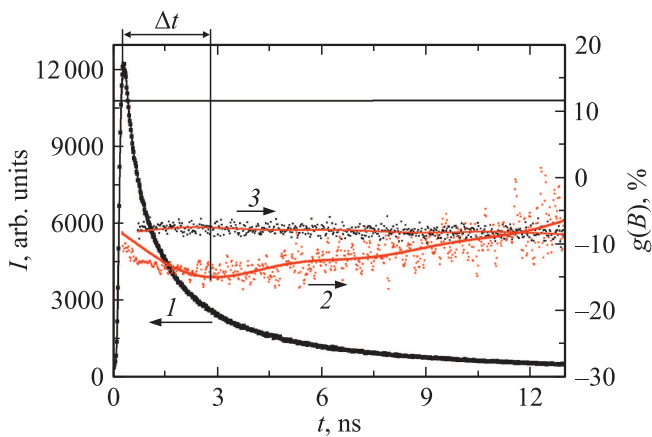


Рис. 6. Кинетика люминесценции перовскитной пленки в образце „ $\text{TiO}_2/\text{M}-\text{MaPbI}_3$ “ (1) и временная зависимость магнитного эффекта $g(B)$ для образца „ $\text{TiO}_2/\text{M}-\text{MaPbI}_3$ “ (2), „ $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{MaPbI}_3$ “ (3), $B = 0.5 \text{ T}$.

ния — не экспоненциальная функция (рис. 5, b). Также в отличие от остальных образцов вид кинетики люминесценции в образце „ $\text{TiO}_2/\text{M}-\text{MaPbI}_3$ “ зависит от длины волны регистрации. С уменьшением длины волны от 800 до 730 nm τ уменьшается в интервале 6.07–0.54 ns. Такая зависимость может быть связана с влиянием дефектности мезопористой пленки TiO_2 и энергетических характеристик сгенерированных носителей заряда на эффективность экстракции электронов с перовскитной пленки. Меньшее время жизни указывает на более высокую скорость переноса электронов с большой энергией с перовскита в TiO_2 .

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что наилучший перенос электрона наблюдается в системе „ $\text{TiO}_2/\text{K}-\text{MaPbI}_3$ “. Высокое значение k_2 наблюдается для образца „ $\text{FTO}-\text{MaPbI}_3$ “. Для образца на поверхности TiO_2/C уменьшение времени жизни люминесценции MaPbI_3 при добавках Spiro-OMeTAD незначительное, не более чем в 1.5 раза. Полученные результаты показывают, что сильное уменьшение времени жизни люминесценции после нанесения пленки Spiro-OMeTAD можно наблюдать для образцов, в которых мала скорость переноса заряда с перовскитной пленки на оксидный полупроводник. Исключение составляет образец на основе TiO_2/M .

Дополнительную информацию о динамике спин-коррелированных носителей заряда в перовскитных пленках можно получить при изучении влияния внешнего магнитного поля (МП) на кинетику люминесценции перовскита. С этой целью были проведены измерения кинетики люминесценции перовскитов на поверхностях TiO_2/C и TiO_2/M в МП. Измерения показали наличие слабой зависимости магнитного эффекта (МЭ) от времени регистрации сигнала на поверхности TiO_2/C (рис. 6, кривая 3). При нанесении на перовскит пленки Spiro-OMeTAD вид зависимости мало изменяется.

В образце „ $\text{TiO}_2/\text{M}-\text{MaPbI}_3$ “ в отличие от образца „ $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{MaPbI}_3$ “ наблюдается времязависимый МЭ. Величина МЭ значительно выше величин МЭ, наблюдаемых в работе [7,9]. Как показано в работе [9], наличие влияния внешнего МП на фотолюминесценцию перовскитных пленок связано с Δg -механизмом. На основе приведенной в [9] формулы

$$\omega = \frac{1}{T} = \frac{\mu_B \Delta g B}{\hbar}, \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, Δg — разность g -факторов в перовскитной пленке ($\Delta g \sim 0.65$ [9]), B — величина индукции МП, можно оценить частоту ω и период осциллирующий электрон-дырочных пар в перовските, связанных с разностью g -факторов носителей заряда в паре. Оценка периода осцилляций дает значение $T \sim 35 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Данная величина значительно выше временных характеристик, полученных нами для МЭ и меньше длительности возбуждающего лазерного импульса ($\tau = 120 \cdot 10^{-12} \text{ s}$). Поэтому осцилляции спинового состояния электрон-дырочных пар, образованных в перовскитной пленке, не могут быть обнаружены в условиях нашего эксперимента. Таким образом, наблюдаемая временная зависимость МЭ связана с присутствием дополнительных магниточувствительных процессов в перовскитных пленках при их фотовозбуждении.

Для МЭ в „ $\text{TiO}_2/\text{M}-\text{MaPbI}_3$ “, наблюдаемого в наносекундном временном диапазоне, зарегистрирована задержка между окончанием лазерного импульса и максимумом МЭ в 2.2 ns (рис. 6, a). Данная временная задержка отличается от величины Δt , приведенной на рис. 5, a. Используя значения коэффициентов диффузии ($D_n = 0.18 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_p = 2.3 \text{ cm}^2/\text{s}$) для пленок MaPbI_3 толщиной 390 nm, полученных в работе [17], были оценены расстояния диффузии для электронов и дырок в MaPbI_3 . Полученные значения при $t = 2.2 \text{ ns}$ составили $L_{D(n)} = 200 \text{ nm}$ и $L_{D(p)} = 700 \text{ nm}$ соответственно. Сравнивая эти параметры с размером кристаллитов пленки MaPbI_3 на TiO_2/M (100–200 nm), можно говорить о том, что основной вклад во временную зависимость МЭ $g(B)$ вносят электроны, достигшие границы кристаллита.

Таким образом, можно предположить, что временная зависимость МЭ связана с рекомбинационной люминесценцией, обусловленной прямым и обратным переносом электронов между перовскитом и TiO_2 . Подтверждением рекомбинационной природы люминесценции в системе „ $\text{TiO}_2/\text{M}-\text{MaPbI}_3$ “ является то, что кривую затухания люминесценции можно описать в рамках эмпирического уравнения Э. Беккереля [18,19]. Сравнение показало, что на интервале от 5 до 20 ns после фотовозбуждения кинетика люминесценции с достоверностью 0.98 описывается зависимостью вида

$$\frac{1}{\sqrt{I/I_0}} = 1 + k_{\text{eff}} t, \quad (2)$$

где k_{ef} — эффективная константа скорости затухания люминесценции пленки. Константа k_{ef} для образца „TiO₂/M–MaPbI₃“ составила $2.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (достоверность 0.98). Сравнение величин k_{ef} показало высокую скорость рекомбинации в образце „TiO₂/M–MaPbI₃“ по сравнению с другими образцами.

Наличие спектральной зависимости времени жизни и времязависимый МЭ свидетельствуют о сложном характере формирования МЭ в образце „TiO₂/M–MaPbI₃“. Также это говорит о присутствии в наблюдаемом свечении большой доли рекомбинационной люминесценции. Спектральная зависимость времени жизни люминесценции перовскитов в образце „TiO₂/M–MaPbI₃“ позволяет предположить об участии неглубоких дефектных уровней в TiO₂ в процессе миграции электрона по пористой пленке TiO₂ [20].

Заключение

Исследованы люминесцентные свойства перовскитных пленок CH₃NH₃PbI₃, синтезированных на поверхности пленок TiO₂ с различной морфологией. В образцах с TiO₂ и Spiro-OMeTAD происходит снижение интенсивности и времени жизни люминесценции CH₃NH₃PbI₃, что указывает на перенос заряда с перовскита в слои с *n*- и *p*-типами проводимости. Кинетика затухания люминесценции образцов „TiO₂/C–MaPbI₃“ является экспоненциальной, что говорит о малом вкладе рекомбинационной люминесценции в свечение перовскитной пленки. Вид кинетики люминесценции в образце „TiO₂/M–MaPbI₃“ зависит от длины волны регистрации. С уменьшением длины волны от 800 до 730 nm время жизни уменьшается от 6.07 до 0.54 ns. Такая зависимость указывает на миграцию электронов, инжектированных с перовскитной пленки, по дефектным уровням в TiO₂. Временная зависимость МЭ на кинетике люминесценции перовскита на поверхности мезопористой полупроводниковой пленки связана с рекомбинационной люминесценцией, обусловленной прямым и обратным переносом электронов между перовскитом и TiO₂.

Финансирование работы

Настоящая работа выполнена в рамках научно-исследовательского гранта BR05236691, финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан.

Список литературы

- [1] O'Regan B., Gratzel M. // Nature. 1991. V. 353. P. 737.
- [2] Kraabel B., Lee C.H., Mcbranch D. et al. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 213. N 3–4. P. 389–394. doi 10.1016/j.cplett.2013.08.049
- [3] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. N 17. P. 6050. doi 10.1021/ja809598r
- [4] Best Research-Cell Efficiency Chart [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [5] Peng W., Anand B., Liu L., Sampat S., Bearden B., Malko A.V., Yves J. // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 1627. doi 10.1039/c5nr06222e
- [6] Pydzinska K., Karolczak J., Kosta I. et al. // ChemSusChem. 2016. V. 9. P. 1. doi 10.1002/cssc.201600210
- [7] Zhang Q., Yu H., Zhao F., Pei L., Li J., Wang K., Hu B. // Adv. Funct. Mater. 2019. P. 1904046. doi 10.1002/adfm.201904046
- [8] Xu H., Wang M., Yu Z., Wang K., Hu B. // Advances in Phys. 2019. V. 68. N 2. P. 49. doi 10.1080/00018732.2019.1590295
- [9] Zhang C., Sun D., Sheng C.X., Zhai Y.X., Mielczarek K., Zakhidov A., Vardeny Z.V. // Nature Phys. 2015. V. 11. P. 427. doi <https://doi.org/10.1038/nphys3277>
- [10] Zheng F., Tan L.Z., Liu S., Rappe A.M. // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 7794. doi 10.1021/acs.nanolett.5b01854
- [11] Belykh V.V., Yakovlev D.R., Glazov M.M., Grigoryev Ph.S., Hussain M., Rautert J., Dirin D.N., Kovalenko M.V., Bayer M. // Nature Commun. 2019. V. 10. P. 673. doi 10.1038/s41467-019-08625-z
- [12] Gunawan O., Pae S.R., Bishop D.M. et al. // Nature. 2019. V. 575. P. 151. doi 10.1038/s41586-019-1632-2
- [13] Serikov T.M., Ibrayev N.Kh., Amanzholova G.S. // Eurasian Phys. Technical J. 2016. V. 13. N 1(25). P. 60.
- [14] Afanasyev D.A., Mirzoev K.Yu., Ibrayev N.Kh. // IOP Conf. Ser.: Mat. Sc. and Engin. 2018. V. 289. P. 012001. doi 10.1088/1757-899X/289/1/012001
- [15] Dualeh A., Moehl T., Tétreault N., Teuscher J., Gao P., Nazeeruddin M.Kh., Grätzel M. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 8. P. 362. doi 10.1021/nn404323g
- [16] Afanasyev D.A., Ibrayev N.Kh., Nurmakhanova A.K., Kucherenko M.G. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. N 6. P. 789. doi <https://doi.org/10.1134/S0030400X18060024>
- [17] Li Y., Yan W., Li Y. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 14485. doi 10.1038/srep14485
- [18] Антипин В.А., Хурсан С.Л., Кинзябулатов Р.Р., Лебедев Ю.А. // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19. № 4. С. 1156.
- [19] Pagonis V., Phan H., Goodnow R., Rosenfeld S., Morthekai P. // J. Luminescence. 2014. V. 154. P. 362. doi 10.1016/j.jlumin.2014.05.008
- [20] Wang X., Feng Zh., Shi J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 7083. doi 10.1039/b925277k