

Изменение оптических свойств неорганических нанокристаллов перовскитов $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$, легированных ионами Yb^{3+} , при проведении реакции анионного обмена

© Д.А. Татаринов¹, А.В. Соколова¹, Д.В. Данилов², А.П. Литвин¹

¹ Центр „Информационные оптические технологии“, Лаборатория „Оптика квантовых наноструктур“, Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

² Междисциплинарный ресурсный центр по направлению „Нанотехнологии“, Санкт-Петербургский государственный университет,

199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: litvin@itmo.ru

Поступила в редакцию 13.06.2022 г.

В окончательной редакции 13.06.2022 г.

Принята к публикации 17.06.2022 г.

Легирование нанокристаллов перовскитов лантаноидами позволяет получать материалы, эффективно люминесцирующие как в видимом, так и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах. В настоящей работе исследовано влияние ширины запрещенной зоны на оптические свойства неорганических нанокристаллов перовскитов $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$, легированных ионами Yb^{3+} . Для изменения химического состава нанокристаллов использован метод анионного обмена при помощи добавления додецилтриметиламмония бромид. В результате постепенного замещения ионов хлора на ионы брома происходит сужение запрещенной зоны нанокристаллов, приводящее к изменению спектрального положения оптических переходов, квантового выхода фотолюминесценции в ближнем и инфракрасном спектральных диапазонах и времен затухания фотолюминесценции. При достижении значения ширины запрещенной зоны 2.54 eV суммарный квантовый выход фотолюминесценции достигает 72%.

Ключевые слова: нанокристаллы перовскита, легирование, иттербий, фотолюминесценция, анионный обмен.

DOI: 10.21883/OS.2022.08.52916.2772-22

1. Введение

Неорганические нанокристаллы (НК) металл-галогенидов свинца со структурой перовскита и химической формулой CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в настоящее время являются активно исследуемым материалом, который имеет широкий спектр различных применений, в том числе в областях оптоэлектроники, нелинейной оптики, фотовольтаики, катализа, сенсорных и квантовых информационных технологий [1–4]. В этом контексте большое внимание научного сообщества уделяется различным методам модификации перовскитных НК с целью изменения их оптических свойств [5] и улучшения стабильности в различных условиях [6,7]. Легирование является одним из широко используемых подходов, применение которого позволяет увеличить квантовый выход фотолюминесценции (КВ ФЛ) [8–10] и способствовать усилению нелинейно-оптических откликов [11,12].

Помимо влияния на вышеупомянутые свойства, легирование лантаноидами, в частности ионами иттербия (Yb^{3+}), приводит к появлению дополнительной полосы в ближней инфракрасной (ИК) области спектра. За счет этого возможно получение новых наноматериалов с уникальными свойствами, что представляет интерес для создания эффективных и стабильных источников

ближнего ИК излучения, люминесцентных меток, а также увеличения эффективности солнечных батарей и концентраторов солнечной энергии [13–15]. Большое количество потенциальных приложений свидетельствует о мультифункциональности перовскитных НК, что значительно повышает актуальность их исследования.

В НК CsPbX_3 : Yb^{3+} положение полосы ФЛ в инфракрасной области спектра связано с энергетическим переходом ионов Yb^{3+} , а следовательно, оно фиксировано для каждого конкретного лантаноида. В то же время положение максимума ФЛ в видимой части спектра, относящееся к матрице (НК CsPbX_3), может быть настроено с помощью постсинтетической обработки НК путем проведения реакции анионного обмена [16,17]. Структура перовскита обладает достаточно высокой подвижностью анионов, что позволяет заменять их частично или полностью на другие галогены. Таким образом полоса ФЛ может быть точно перестроена во всем видимом спектральном диапазоне с сохранением высокого качества оптических откликов. Также проведение анионного обмена позволяет точно регулировать ширину запрещенной зоны (E_g) и, следовательно, исследовать её влияние на эмиссионные свойства различных легирующих примесей в составе перовскитной матрицы, таких как марганец [16], иттербий [17], эрбий [18], церий [19]

и др. Помимо этого, управление шириной запрещенной зоны дает возможность точно подобрать оптимальный состав анионной подрешетки НК для достижения максимального КВ ФЛ в зависимости от требуемых задач.

Для изменения анионного состава и соответственно ширины запрещенной зоны матрицы перовскита могут использоваться различные прекурсоры [20–22]. В случае использования полностью неорганических соединений галогенов может происходить существенное снижение КВ ФЛ полос легирующих примесей в ближней ИК области спектра. Другим недостатком такого подхода является низкая стабильность полученных НК при высоких концентрациях прекурсора галогена. Для минимизации этих недостатков является важным проведение реакции в инертной атмосфере и использование органогалогенидов в качестве источников анионов за счет их пассивирующих свойств. Примерами таких соединений могут служить тетраоктиламмония бромид (ТОАБ) и додецилтриметиламмония бромид (ДДАБ) [23]. При правильном подборе подходящих химических агентов и условий протекания анионного обмена возможно получение легированных НК перовскита не только с требуемыми оптическими свойствами, но и с высокой стабильностью.

В настоящей работе проведено исследование зависимости оптических свойств референтных и легированных ионами Yb^{3+} НК перовскитов $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ от ширины запрещенной зоны. Варьирование соотношения галогенов в нанокристаллах достигалось путем частичного анионного обмена при добавлении ДДАБ. Выявлены зависимости изменения оптических свойств НК перовскитов при замене ионов Cl^- на ионы Br^- в составе перовскитной матрицы.

2. Материалы и методы исследования

Референтные НК CsPbCl_3 были получены методом инъекции олеата цезия в раствор прекурсоров хлора и свинца при температуре 180°C [24]. Легированные ионами Yb^{3+} НК перовскита ($\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_3$) были получены по протоколу, описанному в работе [18], путем инъекции олеата цезия в раствор прекурсоров хлора, свинца и иттербия при температуре 260°C . После завершения процесса синтеза НК проводился процесс удаления реакционной смеси и отмывки НК от избытка лигандов.

Форма и размер полученных НК $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_3$ были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученные изображения представлены на рис. 1. Нанокристаллы представляют собой наночастицы с формой, близкой к кубической, а средний размер грани составляет 12 ± 3 nm (рис. 2).

Оптические свойства НК исследовались в растворе толуола. При проведении реакции анионного обмена ионов Cl^- на ионы Br^- в составе перовскитной матрицы

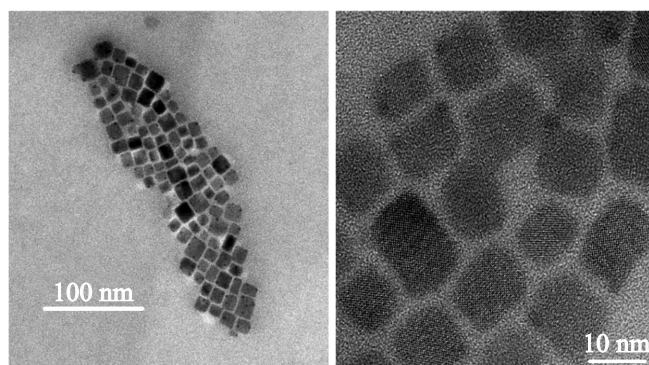


Рис. 1. ПЭМ-изображения НК $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_3$.

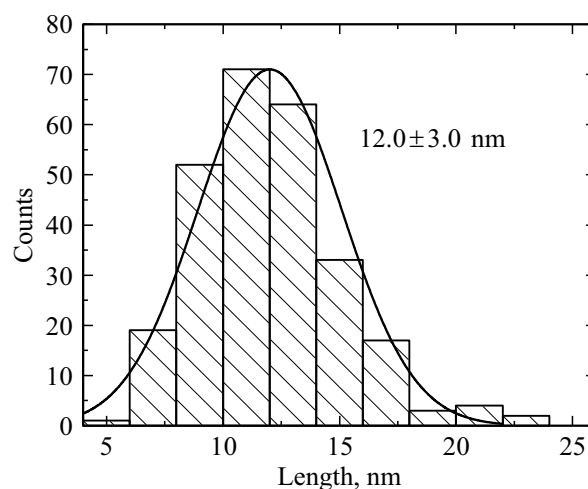


Рис. 2. Анализ средней длины грани квазикаубических НК $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_3$.

использовался раствор ДДАБ в толуоле с концентрацией $C_{\text{ДДАБ}} = 0.4$ М. Анионный обмен проводился в инертной атмосфере, после чего кювета с раствором герметично запаковывалась. При этом плавно менялся химический состав НК и, как следствие, ширина запрещенной зоны. Для каждого образца были записаны спектры поглощения и ФЛ (видимый и ближний ИК диапазоны) и кривые затухания ФЛ (в ближнем ИК диапазоне).

Спектры поглощения измерены при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-3600. Спектры ФЛ получены с использованием экспериментального комплекса для детектирования ФЛ в видимом и ближнем ИК диапазонах, описанного в работах [25,26]. В качестве источника возбуждающего излучения использовался лазер с длиной волны 375 nm. Для исследования кинетики затухания ФЛ использовался лавинный InGaAs/InP-фотодиод (Micro Photon Devices), ФЛ возбуждалась импульсным лазером с длиной волны 351 nm и частотой повторения импульсов 100 Hz. Изображения ПЭМ были получены на микроскопе Zeiss Libra 200FE при ускоряющем напряжении 200 kV.

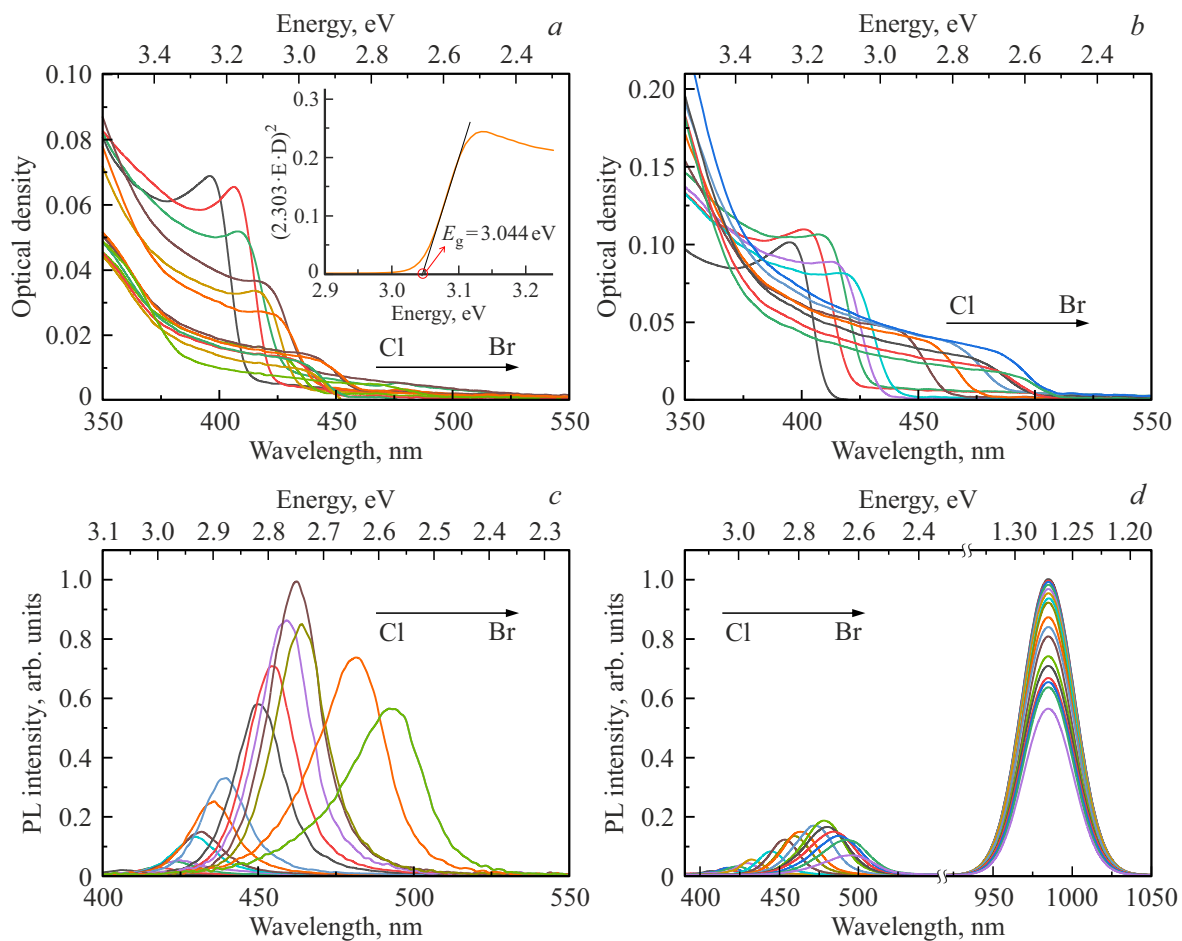


Рис. 3. Спектры поглощения (*a, b*) и ФЛ (*c, d*) для НК $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ (*a, c*) и $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ (*b, d*) с различной степенью замещения ионов Cl на ионы Br.

3. Результаты и обсуждение

Спектры поглощения и ФЛ для ряда референтных НК $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ и легированных ионами Yb^{3+} НК $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_3$ представлены на рис. 3. Видно, что при увеличении степени замещения ионов Cl^- на ионы Br^- происходит уменьшение ширины запрещенной зоны и, как следствие, сдвиг полосы ФЛ в длинноволновую область видимой части спектра. При этом для обоих типов НК наблюдается постепенное увеличение интенсивности ФЛ до момента достижения значения ~ 2.5 eV, после чего интенсивность ФЛ в видимом спектральном диапазоне резко снижается, а спектры демонстрируют явную асимметрию.

На основе данных, полученных методом абсорбционной спектроскопии, были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны для каждого образца по графикам Тауца, как показано на вставке к рис. 3, *a*. Зависимости полученных значений E_g от количества добавляемого ДДАБ для исследуемых образцов показаны на рис. 4. Отметим, что зависимости, полученные как для референтных, так и для легированных НК, качественно совпадают, что свидетельствует о том, что легирование НК

не влияет на процесс замены их анионной подрешетки. При этом в обоих случаях не удастся достичь полной замены анионов.

Для референтных и легированных НК были рассчитаны значения КВ ФЛ в видимом и ближнем ИК диапазонах по референтным образцам с известными значениями КВ ФЛ (родамин 6Ж и квантовые точки PbS соответственно). Зависимости КВ ФЛ для референтных и допированных НК $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ от ширины запрещенной зоны показаны на рис. 5. С добавлением раствора ДДАБ КВ ФЛ референтных образцов увеличивается, что обусловлено как снижением E_g (уменьшением количества глубоких ловушечных состояний) [27], так и пассивацией их поверхности молекулами ДДАБ. Полученные зависимости КВ ФЛ в видимом диапазоне качественно совпадают для легированных и референтных НК, однако увеличение КВ ФЛ при уменьшении ширины запрещенной зоны значительно для НК $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$. Это может быть связано с постепенным сокращением эффективности переноса фотовозбуждений от матрицы перовскита на ионы примеси Yb^{3+} , являющегося дополнительным каналом релаксации возбужденных в матрице электронных состояний. Данное предположение

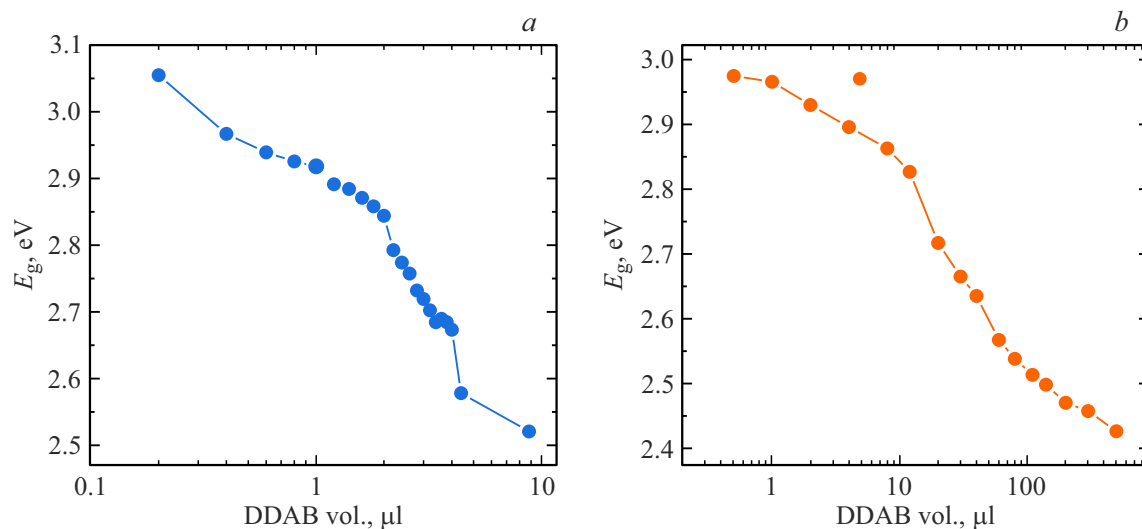


Рис. 4. Зависимости ширины запрещенной зоны для (a) НК $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ и (b) НК $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ от объема добавляемого ДДАБ ($C_{\text{ДДАБ}} = 0.4\text{M}$).

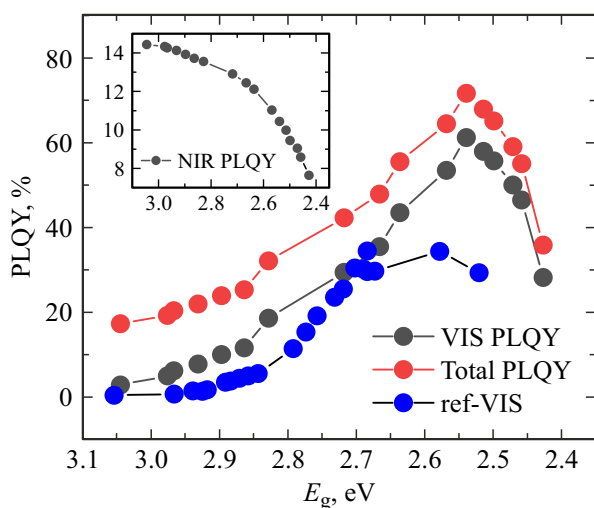


Рис. 5. Зависимости КВ ФЛ от ширины запрещенной зоны НК. Синяя кривая — КВ ФЛ в видимом спектральном диапазоне для референтных образцов НК $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$. Черная и красная кривые — соответственно КВ ФЛ в видимом спектральном диапазоне и суммарный КВ ФЛ для образцов НК $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$. Вставка — зависимость КВ ФЛ от ширины запрещенной зоны НК в ближнем ИК диапазоне для образцов НК $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$.

подтверждается постепенным снижением интенсивности ФЛ ионов Yb^{3+} в ближнем ИК диапазоне с уменьшением ширины запрещенной зоны (вставка на рис. 5). Данный процесс имеет более резкий характер при ширине запрещенной зоны менее 2.7 eV и сопровождается значительным увеличением КВ ФЛ в видимом спектральном диапазоне. При ширине запрещенной зоны ~ 2.54 eV достигается максимальное значение суммарного КВ ФЛ, которое составляет 72%. При больших добавках ДДАБ

наблюдается снижение интенсивности ФЛ как для референтных, так и для легированных НК, что может быть вызвано избытком пассивирующих агентов в растворе, который приводит к частичному разрушению НК и ухудшению их оптических свойств. Это коррелирует с уширением и асимметрией соответствующих спектров ФЛ, как видно на рис. 3.

Для НК $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ с различной шириной запрещенной зоны были получены кривые затухания ФЛ ионов Yb^{3+} в ближней ИК области спектра и рассчитаны времена жизни фотолуминесценции. Кривые затухания ФЛ описывались моноэкспоненциальной функцией с постоянной времени жизни порядка нескольких миллисекунд, что хорошо соответствует литературным данным [28–30]. Примеры кривых затухания ФЛ для НК с различным соотношением галогенов Cl/Br показаны на рис. 6, a. Полученная зависимость времен затухания ФЛ от ширины запрещенной зоны легированных НК показана на рис. 6, b. Наблюдается постепенное сокращение времени затухания ФЛ, которое выходит на насыщение после достижения значений ширины запрещенной зоны менее ~ 2.7 eV. Аналогичные наблюдения, опубликованные в работе [28], были объяснены изменением окружающего ионы Yb^{3+} кристаллического поля в НК $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$. При больших добавках ДДАБ наблюдается резкое сокращение времени затухания ФЛ, что коррелирует с результатами, полученными для КВ ФЛ, и может быть вызвано деградацией НК.

4. Заключение

Методом горячей инъекции получены референтные НК перовскита CsPbCl_3 и легированные ионами иттербия НК $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_3$. Добавление ДДАБ в растворы НК позволило постепенно менять анионную подре-

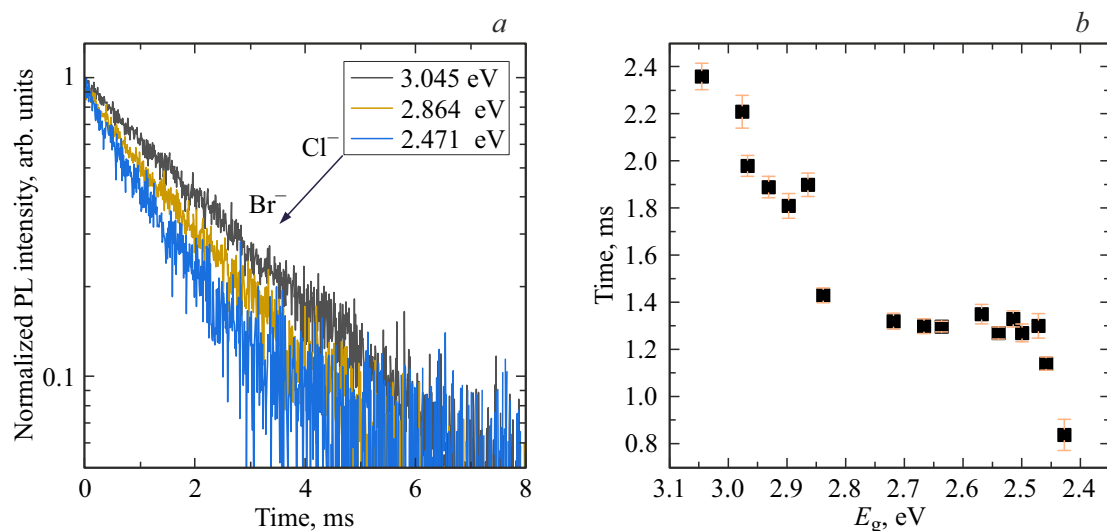


Рис. 6. (a) Кривые затухания ФЛ для нескольких образцов растворов НК $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ с различной шириной запрещенной зоны, (b) зависимость времени затухания ФЛ от ширины запрещенной зоны НК.

сетку НК, что сопровождается уменьшением ширины их запрещенной зоны. Таким образом были получены линейки образцов НК состава $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ и $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ с различным химическим составом. Исследованы зависимости оптических свойств референтных и легированных ионами Yb^{3+} НК от ширины запрещенной зоны. Показано, что изменение ширины запрещенной зоны приводит к изменению КВ ФЛ в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах, а также к изменению времени затухания ФЛ ионов Yb^{3+} . Суммарный КВ ФЛ легированных образцов достигает значения 72% при ширине запрещенной зоны 2.54 eV. Полученные в работе результаты могут быть использованы для получения новых наноматериалов с эффективной ФЛ в широком спектральном диапазоне для использования в оптоэлектронике, солнечной энергетике и биомедицине.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам Междисциплинарного ресурсного центра по направлению „Нанотехнологии“ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за помощь в получении ПЭМ-изображений образцов.

Финансирование

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-73-10131, а также гранта НИРМА ФТ МФ Университета ИТМО.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z. Cao, F. Hu, C. Zhang, S. Zhu, M. Xiao, X. Wang. *Adv. Photonics*, **2** (5), 8–10 (2020). DOI: 10.1117/1.AP.2.5.054001
- [2] X. Mei, D. Jia, J. Chen, S. Zheng, X. Zhang. *Nano Today*, **43** 101449 (2022). DOI: 10.1016/j.nantod.2022.101449
- [3] W. Shen, J. Chen, J. Wu, X. Li, H. Zeng. *ACS Photonics*, **8** (1), 113–124 (2021). DOI: 10.1021/acsp Photonics.0c01501
- [4] M. Liu, G. K. Grandhi, S. Matta, K. Mokuralla, A. Litvin, S. Russo, P. Vivo. *Adv. Photonics Res.*, **2** (3), 2000118 (2021). DOI: 10.1002/adpr.202000118
- [5] Y. Chen, Y. Liu, M. Hong. *Nanoscale*, **12** (23), 12228–12248 (2020). DOI: 10.1039/d0nr02922j
- [6] S. Zou, Y. Liu, J. Li, C. Liu, R. Feng, F. Jiang, Y. Li, J. Song, H. Zeng, M. Hong et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (33), 11443–11450 (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b04000
- [7] C. Bi, S. Wang, Q. Li, S.V. Kershaw, J. Tian, A.L. Rogach. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10** (5), 943–952 (2019). DOI: 10.1021/ACS.JPCLETT.9B00290/SUPPL_FILE/JZ9B00290_SI_001.PDF
- [8] J.S. Yao, J. Ge, B.N. Han, K.H. Wang, H. Bin Yao, H.L. Yu, J.H. Li, B.S. Zhu, J.Z. Song, C. Chen et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (10), 3626–3634 (2018). DOI: 10.1021/jacs.7b11955
- [9] Z.J. Yong, S.Q. Guo, J.P. Ma, J.Y. Zhang, Z.Y. Li, Y.M. Chen, B. Bin Zhang, Y. Zhou, J. Shu, J.L. Gu et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (31), 9942–9951 (2018). DOI: 10.1021/jacs.8b04763
- [10] M. Lu, X. Zhang, Y. Zhang, J. Guo, X. Shen, W.W. Yu, A.L. Rogach. *Advanced Materials*, 1804691, 1–6 (2018). DOI: 10.1002/adma.201804691
- [11] R. Ketavath, N.K. Katturi, S.G. Ghugal, H.K. Kolli, T. Swetha, V.R. Soma, B. Murali. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10** (18), 5577–5584 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpclett.9b02244
- [12] I.D. Skurlov, W. Yin, A.O. Ismagilov, A.N. Tsyrcin, H. Hua, H. Wang, X. Zhang, A.P. Litvin, W. Zheng. *Nanomaterials*, **12** (1), 1–16 (2022). DOI: 10.3390/nano12010151

- [13] W.J. Mir, T. Sheikh, H. Arfin, Z. Xia, A. Nag. *NPG Asia Mater.*, **12** (1), 1–9 (2020). DOI: 10.1038/s41427-019-0192-0
- [14] S. Kachhap, S. Singh, A.K. Singh, S.K. Singh. *J. Mater. Chem. C*, **10** (10), 3647–3676 (2022). DOI: 10.1039/D1TC05506B
- [15] B. Su, G. Zhou, J. Huang, E. Song, A. Nag, Z. Xia. *Laser Photon. Rev.*, **15** (1), 2000334 (2021). DOI: 10.1002/LPOR.202000334
- [16] W. Liu, Q. Lin, H. Li, K. Wu, I. Robel, J. M. Pietryga, V.I. Klimov. *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (45), 14954–14961 (2016). DOI: 10.1021/jacs.6b08085
- [17] T.J. Milstein, K.T. Kluherz, D.M. Kroupa, C.S. Erickson, J.J. De Yoreo, D.R. Gamelin. *Nano Lett.*, **19** (3), 1931–1937 (2019). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b05104
- [18] X.X. Zhang, Y. Zhang, X.X. Zhang, W. Yin, Y. Wang, H. Wang, M. Lu, Z. Li, Z. Gu, W.W. Yu. *J. Mater. Chem. C*, **6** (37), 10101–10105 (2018). DOI: 10.1039/c8tc03957g
- [19] D. Zhou, D. Liu, G. Pan, X. Chen, D. Li, W. Xu, X. Bai, H. Song. *Adv. Mater.*, **29** (42), 1704149 (2017). DOI: 10.1002/adma.201704149
- [20] G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, M.J. Grotevent, M.V. Kovalenko. *Nano Lett.*, **15** (8), 5635–5640 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02404
- [21] Q.A. Akkerman, V. D’Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini, A. Petrozza, M. Prato, L. Manna. *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (32), 10276–10281 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b05602
- [22] T. J. Milstein, D. M. Kroupa, D. R. Gamelin. *Nano Lett.*, **18** (6), 3792–3799 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01066
- [23] S. Yang, C. Bi, J. Tian. *J. Phys. Chem. C*, **125** (34), 18810–18816 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04896
- [24] L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R.X. Yang, A. Walsh, M.V. Kovalenko. *Nano Lett.*, **15** (6), 3692–3696 (2015). DOI: 10.1021/nl5048779
- [25] P.S. Parfenov, A.P. Litvin, E.V. Ushakova, A.V. Fedorov, A. V. Baranov, K. Berwick. *Rev. Sci. Instrum.*, **84** (11), 116104 (2013). DOI: 10.1063/1.4829717
- [26] I.D. Skurlov, D.A. Onishchuk, P.S. Parfenov, A.P. Litvin. *Opt. Spectrosc.*, **125** (5), 756–759 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18110279
- [27] A. Dey, J. Ye, A. De, E. Debroye, S.K. Ha, E. Bladt, A.S. Kshirsagar, Z. Wang, J. Yin, Y. Wang et al. *ACS Nano*, (2021). DOI: 10.1021/acsnano.0c08903
- [28] H. Huang, R. Li, S. Jin, Z. Li, P. Huang, J. Hong, S. Du, W. Zheng, X. Chen, D. Chen. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (29), 34561–34571 (2021). DOI: 10.1021/acsmi.1c09421
- [29] M. Stefanski, M. Ptak, A. Sieradzki, W. Strek. *Chem. Eng. J.*, **408** (September 2020), (2021). DOI: 10.1016/j.cej.2020.127347
- [30] J.Y. D. Roh, M.D. Smith, M.J. Crane, D. Biner, T.J. Milstein, K.W. Krämer, D.R. Gamelin. *Phys. Rev. Mater.*, **4** (10), 1–11 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.105405