

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВУЮ СЕГРЕГАЦИЮ В ПОЛИМЕР-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ CsPbBr₂I

© 2025 г. А. С. Тойкка^{a, b, *}, Р. Кенесбай^a, М. Баева^a, Д. М. Митин^a, И. С. Мухин^a

^aСанкт-Петербургский академический университет им. Ж.И. Алферова РАН,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

^bУниверситет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия

*e-mail: astoikka.nano@gmail.com

Поступила в редакцию 30.06.2024 г.

После доработки 22.07.2024 г.

Принята к публикации 22.07.2024 г.

В настоящей работе исследовано влияние температур вакуумирования и отжига на свойства композитных пленок на основе перовскитов CsPbBr₂I, в которых использовали частичное замещение ионов Pb²⁺ на Mn²⁺, а также пассивацию границ зерен полиэтиленоксидом и поливинилденфторидом. В качестве растворителя был использован диметилсульфоксид. Для формирования пленок использовался метод центрифугирования. Температуры вакуумирования и отжига варьировали в диапазонах 60–80 и 60–90°C соответственно. В исследовании сравнивали спектральные зависимости фотолюминесценции, на основе которых сделаны заключения о влиянии фазовой сегрегации и применимости используемого температурного режима. Было установлено, что у образцов, полученных при использовании температур вакуумирования и отжига, равных 70°C, наблюдали пики фотолюминесценции на длинах волн 616 ± 14 и 638 ± 18 нм, соответствующие соединению CsPbBr₂I. Наличие двух пиков свидетельствует о незначительной фазовой сегрегации, которая проявляется в локальном изменении стехиометрического состава образцов с формированием областей, обогащенных бромом и йодом. Тем не менее среди исследуемой выборки, с учетом ограничения фотоиндуцированной фазовой сегрегации, указанный режим термической обработки является оптимальным: понижение температуры приводит к смещению линии фотолюминесценции в область спектра с меньшей длиной волны, в то время как ее повышение ведет к образованию дефектных нелюминесцентных фаз.

Ключевые слова: свинцово-галогенидные перовскиты, фазовая сегрегация, вакуумирование, термический отжиг, зародышеобразование, кристаллизация, композитные материалы, светоизлучающие материалы.

DOI: 10.31857/S1028096025020025, EDN: EHBDCU

ВВЕДЕНИЕ

Свинцово-галогенидные перовскиты — класс полупроводниковых материалов, которым находят широкое применение в оптоэлектронике [1–6]. Одной из актуальных задач при использовании данных материалов является получение электролюминесценции (ЭЛ) в спектральном диапазоне $\lambda_{\text{ЭЛ}} = 600–700$ нм. Ранее были исследованы тетрагональная (β) фаза CsPbI₃ с $\lambda_{\text{ЭЛ}} = 670–710$ нм [7], а также нанокристаллы со смешанным анионным составом (CsPbI_xBr_{1-x}), имеющие диапазоны элек-

тролюминесценции: 640–660 нм [8], 640–660 нм [9], 620–660 нм [10], 594–628 нм и 660–690 нм [11]. Следует отметить, что применение β -CsPbI₃ имеет ограничение, связанное со спектральной чувствительностью глаза человека [12], а при синтезе нанокристаллов [8–11] использовали энерго- и времязатратный метод горячей инъекции. Отметим также, что исследований по разработке светоизлучающих устройств с $\lambda_{\text{ЭЛ}} = 600–700$ нм на основе масштабируемого метода центрифугирования обнаружено не было. Одним из кандида-

тов для реализации указанных устройств является CsPbBr_2I с оптической шириной запрещенной зоны 1.89–2.12 эВ [13–15]. В данном случае существенным ограничением является фазовая сегрегация, которая проявляется в локальном изменении стехиометрического состава образцов с формированием областей, обогащенных бромом и йодом. Известны следующие методы снижения фазовой сегрегации: частичное замещение Pb^{2+} ионами Mn^{2+} [14, 15], пассивация границ зерен [16, 17] и выбор оптимального температурного режима [18–20]. В настоящей работе исследовано влияние термической обработки на свойства полимер-содержащих композитных материалов на основе $\text{CsPb}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Br}_2\text{I}$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления раствора $\text{CsPb}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Br}_2\text{I}$ использовали соли CsI , PbBr_2 и MnBr_2 в массовом соотношении сухих компонентов 1:0.95:0.05. Диметилсульфоксид (DMSO) служил растворителем. Концентрация растворов полиэтилен оксида (PEO), поливинилденфторида (PVDF) и бис(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI) составляла 20, 40 и 10 мг/мл соответственно. При синтезе композитного раствора использовали растворы перовскита, полиэтилен оксида, поливинилденфторида и бис(трифторметансульфонил)имид лития с соотношением сухих компонентов 1:0.01:0.09:0.01. Перовскитные пленки были сформированы методом центрифугирования на скорости 1000 оборотов/мин в течение 1 мин, с последующим вакуумированием при давлении 0.1 бар (1 мин) и отжигом (5 мин). Температуры вакуумирования ($T_{\text{вак}}$) и отжига ($T_{\text{отж}}$) варьировали в диапазонах 60–80 и 60–90°C соответственно. Для сравнения исследуемых образцов были измерены их спектры фотолюминесценции с помощью микроскопа Axio Imager A2m (Carl Zeiss), оснащенного источником засветки HBO 100 и волоконным спектрометром QE Pro 100 Ocean Optics. В спектрометре использован детектор Hamamatsu S7031-1006 с (емкость $\sim 10^6$ электронов, среднее значение емкости/шум 4×10^4) и оптический фильтр OFLV-QE-350 с рабочим спектральным диапазоном 350–1100 нм. Измерения спектров фотолюминесценции проводили в программе OceanView (v. 1.6.7) [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Существенное отличие пленок, полученных при $T_{\text{вак}} = T_{\text{отж}} = 60^\circ\text{C}$ (кривая 1 на рис. 1а), по сравнению с образцами, полученными при других параметрах обработки, обусловлено более значи-

тельной фазовой сегрегацией, что проявляется в положении пика фотолюминесценции ~ 550 нм, близким к значениям составов на основе CsPbBr_3 (~ 530 нм) [3]. При последующей оптимизации температурного режима при помощи параметров $T_{\text{вак}}$ и $T_{\text{отж}}$ влияние фазовой сегрегации снижается, что проявляется в снижении зазора между пиками фотолюминесценции и увеличении их интенсивности (кривые 2–4 на рис. 1а). На основе сравнения спектральных зависимостей фотолюминесценции оптимальным температурным режимом является $T_{\text{вак}} = T_{\text{отж}} = 70^\circ\text{C}$ (кривая 4 на рис. 1а). Критериями сравнения являются интенсивность, положение и полная ширина на полувысоте максимума пиков фотолюминесценции. При аппроксимации спектра фотолюминесценции указанного образца функциями Лоренца были определены положения пиков: 616 ± 14 и 638 ± 18 нм, что свидетельствует о незначительной фазовой сегрегации. При увеличении $T_{\text{вак}}$ до 80°C (кривые 6, 7 на рис. 1а) и использовании режима $T_{\text{вак}} = 70^\circ\text{C}$, $T_{\text{отж}} = 80^\circ\text{C}$ (кривая 5 на рис. 1а) исследуемые пленки не люминесцируют, что обусловлено безызлучательной рекомбинацией на дефектах. Облучение перовскитной пленки ультрафиолетовым излучением при $T_{\text{вак}} = 60^\circ\text{C}$ и $T_{\text{отж}} = 60\text{--}80^\circ\text{C}$ проявляет области, обогащенные Br (рис. 1б) с характерной фотолюминесценцией в зеленой области спектра.

Полученные экспериментальные данные согласуются со сведениями из литературы [18]. Процесс вакуумирования влияет преимущественно на процесс зародышеобразования кристаллов. В соответствии с теорией зародышеобразования [18], при увеличении температуры раствора снижается критический радиус зародышей. Однако существуют ограничения, так как с ростом температуры снижается энергетический барьер для образования нежелательных фаз. Это может проявляться в смещении и уменьшении интенсивности фотолюминесценции вплоть до ее отсутствия (кривые 5–7, рис. 1а). Процесс отжига влияет преимущественно на кристаллизацию перовскитов. С ростом $T_{\text{отж}}$ увеличивается коэффициент диффузии мономеров и скорость реакции на границе раздела “зародыш–раствор”, что, в частности, влияет на размер и форму кристаллов [18]. Неконтролируемый рост соответствующих потоков приводит к формированию областей с дефектами, как, например, при $T_{\text{отж}} \geq 80^\circ\text{C}$ (кривые 6, 7, рис. 1а).

Таким образом, использование двухэтапной термической обработки перовскитных растворов на основе $\text{CsPb}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Br}_2\text{I}$ с $T_{\text{вак}} = T_{\text{отж}} = 70^\circ\text{C}$ позволило ограничить фотоиндуцированную фазовую сегрегацию за счет снижения количества дефектов на границах раздела граничащих кристаллов.

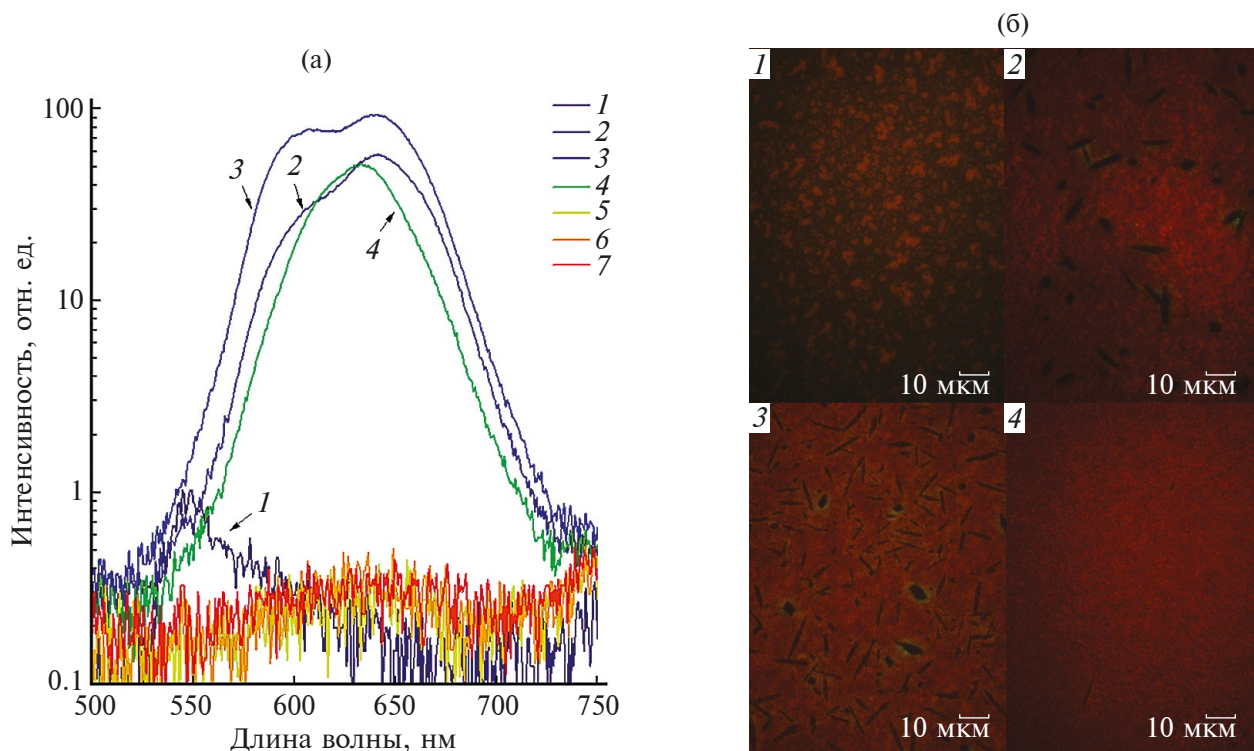


Рис. 1. Фотолюминесценция исследуемых образцов: спектральные зависимости (а) и изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (б). Спектральные зависимости фотолюминесценции даны при $T_{\text{вак}} = T_{\text{отж}} = 60^\circ\text{C}$ (1); $T_{\text{вак}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{отж}} = 70^\circ\text{C}$ (2); $T_{\text{вак}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{отж}} = 80^\circ\text{C}$ (3); $T_{\text{вак}} = 70^\circ\text{C}$, $T_{\text{отж}} = 70^\circ\text{C}$ (4); $T_{\text{вак}} = 70^\circ\text{C}$, $T_{\text{отж}} = 80^\circ\text{C}$ (5); $T_{\text{вак}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{отж}} = 80^\circ\text{C}$ (6); $T_{\text{вак}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{отж}} = 90^\circ\text{C}$ (7) и нормированы на максимум интенсивности фотолюминесценции пленок при $T_{\text{вак}} = T_{\text{отж}} = 60^\circ\text{C}$. Оптические изображения получены при $T_{\text{вак}} = T_{\text{отж}} = 60^\circ\text{C}$ (1); $T_{\text{вак}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{отж}} = 70^\circ\text{C}$ (2); $T_{\text{вак}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{отж}} = 80^\circ\text{C}$ (3); $T_{\text{вак}} = 70^\circ\text{C}$, $T_{\text{отж}} = 70^\circ\text{C}$ (4);

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе сравнения спектров фотолюминесценции было установлено, что температурный режим обработки образцов $T_{\text{вак}} = T_{\text{отж}} = 70^\circ\text{C}$ является оптимальным для снижения фазовой сегрегации в композитных растворах на основе $\text{CsPb}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Br}_2\text{I}$ /полиэтилен оксида/поливинилденфторида/бис(трифторметансульфонил)имид лития (смешанных в соотношении 1:0.01:0.09:0.01 мас. %) с диметилсульфоксидом в качестве растворителя. Это подтверждено близкорасположенными и стабильными по отношению к засветке ультрафиолетовым излучением пиками фотолюминесценции при 616 ± 14 и 638 ± 18 нм, что свидетельствует о незначительном локальном изменении стехиометрического состава и малом влиянии фотоиндуцированной фазовой сегрегации. При понижении рабочих температур вакуумирования $T_{\text{вак}}$ и отжига $T_{\text{отж}}$ формируются фазы со смещением фотолюминесценции в коротковолновую область спектра, в то время как при повышении температур происходит формирование фаз с большим количеством дефектов и низким уровнем фотолюминесценции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа М.Г. Баевой и И.С. Мухина по синтезу перовскитных растворов выполнена в рамках государственного задания FSRM 2023-0007 Министерства образования и науки. Исследование спектров фотолюминесценции Р. Кенесбаем, А.С. Тойка и Д.М. Митиным проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-79-10286, <https://rscf.ru/project/22-79-10286>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yao Z., Zhao W., Chen S., Jin Z., Liu, S. F. // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. № 6. P. 5190. <https://www.doi.org/10.1021/acsaem.9b02468>
2. Wang Q., Gong Z., Wu S., Pan S., Pan J. // J. Crystal Growth. 2022. № 596. P. 126838. <https://www.doi.org/org/10.1016/j.jcrysgr.2022.126838>
3. Zhang X., Yang P. // Langmuir. 2023. V. 39. № 32. P. 11188. <https://www.doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01848>

4. Moon J., Mehta Y., Gundogdu K., So F., Gu Q. // *Adv. Mater.* 2023. P. 2211284.
<https://www.doi.org/10.1002/adma.202211284>
5. Baeva M., Gets D., Polushkin A., Vorobyov A., Goltsev A., Neplokh V., Mozharov A., Krasnikov D.V., Nasibulin A.G., Mukhin I., Makarov S. // *Opto-Electronic Adv.* 2023. V. 6. P. 220154.
<https://www.doi.org/10.29026/oea.2023.220154>
6. Hänsch P., Loi M.A. // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 123. P. 030501.
<https://www.doi.org/10.1063/5.0151942>
7. Li H., Lin H., Ouyang D., Yao C., Li C., Sun J., Song Y., Wang Y., Yan Y., Wang Y., Dong Q., Choy W.C.H. // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. P. 2008820.
<https://www.doi.org/10.1002/adma.202008820>
8. Shen X., Zhang X., Wang Z., Gao X., Wang Y., Lu P., Bai X., Hu J., Shi Z., Yu W.W., Zhang Y. // *Adv. Functional Mater.* 2022. V. 32. P. 2110048.
<https://www.doi.org/10.1002/adfm.202110048>
9. Yang J.N., Song Y., Yao J.S., Wang K.H., Wang J.J., Zhu B.S., Yao M.M., Rahman S.U., Lan Y.F., Fan F.J., Yao H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 6. P. 2956.
<https://www.doi.org/10.1021/jacs.9b11719>
10. Aygüler M.F., Puscher B.M.D., Tong Y., Bein T., Urban A.S., Costa R.D., Docampo P. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. № 33. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6463/aad203>
11. Wang C.M., Su Y.M., Shih T.A., Chen G.Y., Chen Y.Z., Lu C.W., Yu I.S., Yang Z.P., Su H.C. // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. № 47. P. 12808.
<https://www.doi.org/10.1039/c8tc04451a>
12. Stockman A., Macleod D.I.A., Johnson N.E. // *J. Opt. Soc. Am. A.* 1993. V. 10. № 12. P. 2491.
<https://www.doi.org/10.1364/josaa.10.002491>
13. Li J., Yang L., Guo Q., Du P., Wang L., Zhao X., Liu N., Yang X., Luo J., Tang J. // *Sci. Bull.* 2022. V. 67. № 2. P. 178.
<https://www.doi.org/10.1016/j.scib.2021.09.003>
14. Liang J., Liu Z., Qiu L., Hawash Z., Meng L., Wu Z., Jiang Y., Ono L.K., Qi Y. // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. P. 1800504.
<https://www.doi.org/10.1002/aenm.201800504>
15. Zheng L., Hurst T., Li Z. // *Georgia J. Sci.* 2022. V. 80. № 2. P. 1.
16. Gets D., Alahbakhshi M., Mishra A., Haroldson R., Papadimitratos A., Ishteev A., Saranin D., Anoshkin S., Pushkarev A., Danilovskiy E., Makarov S., Slinker J.D., Zakhidov A.A. // *Adv. Opt. Mater.* 2021. V. 9. P. 2001715.
<https://www.doi.org/10.1002/adom.202001715>
17. Mondal S., Paul T., Maiti S., Das B.K., Chattopadhyay K.K. // *Nano Energy.* 2020. V. 74. P. 104870.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104870>
18. Liu C., Cheng Y.B., Ge Z. // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 6. P. 1653.
<https://www.doi.org/10.1039/c9cs00711c>
19. Zhang X., Gao X., Meng X. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 810. P. 151943.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151943>
20. Gualdrón-Reyes A.F., Yoon S.J., Barea E.M., Agouram S., Muñoz-Sanjose V., Meléndez A.M., Niño-Gómez M.E., Mora-Seró I. // *ACS Energy Lett.* 2019. V. 4. № 1. P. 54.
<https://www.doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02207>
21. OceanView (v. 1.6.7) (2020) Ocean Optics, США.
<https://www.oceanoptics.com/software/>. Дата посещения 16.08.2024.

The Impact of Thermal Treatment on the Properties of Polymer-Contained Composite Films of CsPbBr₂I

A. S. Toikka^{1,2,*}, R. Kenesbay¹, M. Baeva¹, D. M. Mitin¹, I. S. Mukhin¹

¹St. Petersburg Alferov University of RAS, St. Petersburg, 194021 Russia

²ITMO university, St. Petersburg, 197101 Russia

*e-mail: astoikka.nano@gmail.com

In the current work, the impact of vacuuming and annealing temperatures on the properties of composite films based on CsPbBr₂I perovskites with partial substitution of Pb²⁺ ions for Mn²⁺ and passivation of grain boundaries with polyethylene oxide and polyvinylidene fluoride were used. Dimethyl sulfoxide was used as a solvent. The spin-coating method was used to form films. The vacuuming and annealing temperatures varied in the ranges of 60–80°C and 60–90°C respectively. The spectral dependences of photoluminescence were compared in the investigation. Based on it, the conclusions about the influence of phase segregation and the applicability of the temperature regime were made. It was found that samples obtained using vacuuming and annealing temperatures of 70 °C exhibited photoluminescence peaks of 616 ± 14 nm and 638 ± 18 nm. The presence of two peaks indicates minor phase segregation, which manifests itself in a local change in the stoichiometric composition of the samples with the formation of regions enriched with bromine and iodine. However, among the sample under study, taking into account the limitation of photoinduced phase segregation, the specified thermal regime is optimal: a decrease in temperature leads to a shift of the photoluminescence peak to the green region of the spectrum, while its increase leads to the formation of defective non-luminescent phases.

Keywords: lead-halide perovskites, phase segregation, vacuuming, thermal annealing, nucleation, crystallization, composite materials, light-emitting materials.