

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Džiugas Litvinas

**KVAZI-DVIMAČIŲ  $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$  PEROVSKITŲ OPTINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS  
IR ŠVIESTUKŲ GAMYBA**

MAGISTRANTŪROS STUDIJŲ BAIGIAMASIS DARBAS

Fotonikos ir nanotechnologijų studijų programa

Studentas

Džiugas Litvinas

Leista ginti

2022-05-25

Darbo vadovas

prof. dr. Saulius Juršėnas

Recenzentas

dr. Augustas Vaitkevičius

Instituto/Centro direktorius/atstovas

prof. dr. Ramūnas Aleksiejūnas

Vilnius 2022

# Turinys

<b>1</b>	<b>Įvadas</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Literatūros apžvalga</b>	<b>5</b>
2.1	Hibridiniai perovskitai, jų struktūra, pagrindinės savybės bei taikymai apšvietime . . . . .	5
2.2	Stambių organinių katijonų įterpimas į perovskitą . . . . .	8
2.3	Tarpjuostiniai šuoliai perovskite puslaidininkyje . . . . .	11
2.4	Stechiometrijos įtaka kvazi-2D perovskitų sluoksnių optinėms savybėms . . . . .	12
2.5	Būdingos perovskitinių šviestukų elektrinės bei liuminescencijos charakteristikos . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Metodika</b>	<b>20</b>
3.1	Kvazi-2D perovskitų sluoksnių paruošimas . . . . .	20
3.2	Perovskitinio šviestuko gamybos etapai . . . . .	21
3.3	Tiesinė sugertis . . . . .	23
3.4	Fotoluminescencijos kvantinės išėigos (PLQY) ties mažu žadinimo intensyvumu įvertinimas . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Rezultatai ir jų aptarimas</b>	<b>26</b>
4.1	Perovskitų optiškai aktyvių fazių pokyčiai nuo stehiometrijos ( $s$ ) bei sluoksnių liejimo sąlygų . . . . .	26
4.2	Sluoksnių fotoluminescencijos spektrai, kvantinės išėigos bei optimalaus sukimosi greičio liejimo metu nustatymas . . . . .	29
4.3	Pusiau liėtų kvazi-2D perovskitų šviestukų prototipų elektrooptinės savybės . . . . .	33
	<b>Išvados</b>	<b>40</b>
	<b>Literatūra</b>	<b>42</b>

# 1 Įvadas

Metalu halidų perovskitas - naujo tipo minkštasis puslaidininkis, su kuriuo per paskutiniuosius dešimt metų medžiagų mokslininkai padarė stebinančią pažangą optoelektronikos taikymuose. Metalu halidų perovskitai išsiskiria valdomu draustiniu tarpu  $E_g$ , keičiamu plačiame diapozone (nuo ultravioleto iki infraraudonosios srities), aukštesniu, nei organiniai puslaidininkiai [1] judriu  $\mu$  [2] [3] [4] [5] bei tinkamumu prietaisų gamybai liejimo iš tirpalo būdu. Pirmas proveržis pasiektas saulės elementų technologijose, kuomet per trumpą laikotarpį buvo pasivyti kristalinio Si analogų našumai [6]. Šios medžiagos taip pat tinka ir šviesą emituojančių prietaisų gamybos technologijoms, tokiems kaip lazeriai ir šviestukai [7] [8].

Jau esama nemažai darbų, demonstruojančių didesnius nei 20% perovskitinių šviestukų (PeLED) išorinius kvantinius našumus (EQY). Visgi, norint pasiekti technologinį atsikartojamumą reikia atidžiai išsiaiškinti optimalaus perovskito gamybos niuansus, kadangi be pigios metodikos prietaisai negalės konkuruoti rinkoje.

Įprasti tūriniai perovskitai (pvz.  $\text{FAPbBr}_3$ ) dėl žemos eksitono ryšio energijos rodo aukštą krūvininkų judrį, bet lėtą rekombinacijos spartą, ko konkrečiai reikia šviestukams. Tačiau tūriniai perovskitai kenčia nuo įvairių rūšių degradacijos (drėgmės, deguonies, UV spinduliuotės ir t.t.). Problemą buvo sugalvota spręsti modifikuojant perovskito struktūrą, įterpus didelius organinius skyriklio jonus (tokius kaip fenetilamonis  $\text{PEA}^+$ ). Šioje kvazi-dvimatėje (kvazi-2D) sistemoje perovskitai išsidėsto kristaliniais lakštais, pastaruosiuose realizuodami kvantinę krūvininkų sąspraudą, didesnę eksitono energiją ir atitinkamai spartesnę rekombinaciją. Bene populiariausiu ir pigiausiu būdu paruošiami - liejant iš tirpalo fazės - kvazi-2D perovskitų sluoksniai neišvengiamai susiformuoja su kelių skirtingų matiškumų  $n$  kristalitais. Dėl to kaltos skirtingos bendrą kvazi-dvimatį perovskitą turinčių sudaryti druskų reagavimo spartos, su polinkiu stambiam skyriklio katijonui telktis anksčiau. Fazių matiškumo  $n$  anizotropijos pasekmė kvazi-2D sluoksniuose - tarp mažo  $n$  kristalitų (aukštesnės energijos) į didelio  $n$  (žemesnės energijos) kristalitus vykstanti energijos [9] bei krūvio pernaša [10]. Minėtas procesas didina nespindulinių procesų pasiglemžiamą sukurtų/injektuotų sužadintų krūvininkų dalį.

Garinimo metodu pagaminti perovskitai pasižymi geresnėmis savybėmis, tačiau pati paruošimo technologija brangi. Kita vertus, liejimo iš tirpalo metodika - žymiai pigesnė. Bet kuriuo atveju, kvazi-2D perovskitų sluoksnių gamybos technologijos tobulinimas - aktuali mokslinė tema, kadangi technologija daro įtaką optinėms savybėms (sugerties būsenoms, fotoluminescencijos spektrui, laikinei dinamikai bei kvantiniam našumui).

Šiame darbe analizuosime butilamonio ( $\text{BA}^+$ ) organinio atskyriklio kvazi-2D perovskito (su organiniu formamidinio ( $\text{FA}^+$ ) katijonu švino bromido oktaedrinėje struktūroje)  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  liejimo iš tirpalo technologijos galimybes, kadangi mokslinėje literatūroje stinga duomenų apie būtent šių medžiagų pritaikymą šviesos spinduliavimui (esama pavyzdžių, kur mažasis katijonas emisiniame sluoksnyje - neorganinis  $\text{Cs}^+$  [11]).

Magistro baigiamojo darbo tikslas - rasti tinkamas sąlygas sukurti veikiantį  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  lieto aktyviojo sluoksnio perovskitinį šviestuką.

Darbo uždaviniai:

- Įvaldyti technologines šviestuko sluoksnių gamybos metodikas: padėklų valymą, skylių pernašos sluoksnio liejimą, darbą švarioje "MBraun" inertinių dujų aplinkoje, skirtingos stochiometrijos kvazi-2D perovskito pirmtakų ruošimą bei sluoksnių liejimą, terminio vakuuminio garintuvo pritaikymą elektronų pernašos, barjeriniam izoliatoriaus bei aliuminio katodo sluoksnių nusodinimui, šviestukų įkapsuliavimą.
- Ištirti, kaip aktualiausios emisinio perovskito sluoksnio optinės savybės (tiesinė sugertis, fotoluminescencija bei jos kvantinis našumas) kinta nuo skirtingų paruošimo sąlygų.
- Pagaminti keturių skirtingų stochiometrijų s kvazi-2D perovskitų aktyviojo sluoksnio prototipinius šviestukus.
- Charakterizuoti minėtus šviestukus išmatuojant voltamperines charakteristikas (VACH) bei užfiksuojant atitinkamą elektroluminescencijos (EL) spektrų kitimą.
- Sumodeliuoti dalį VACH ir EL kreivių, siekiant įvertinti prototipų paruošimo sėkmingumą.

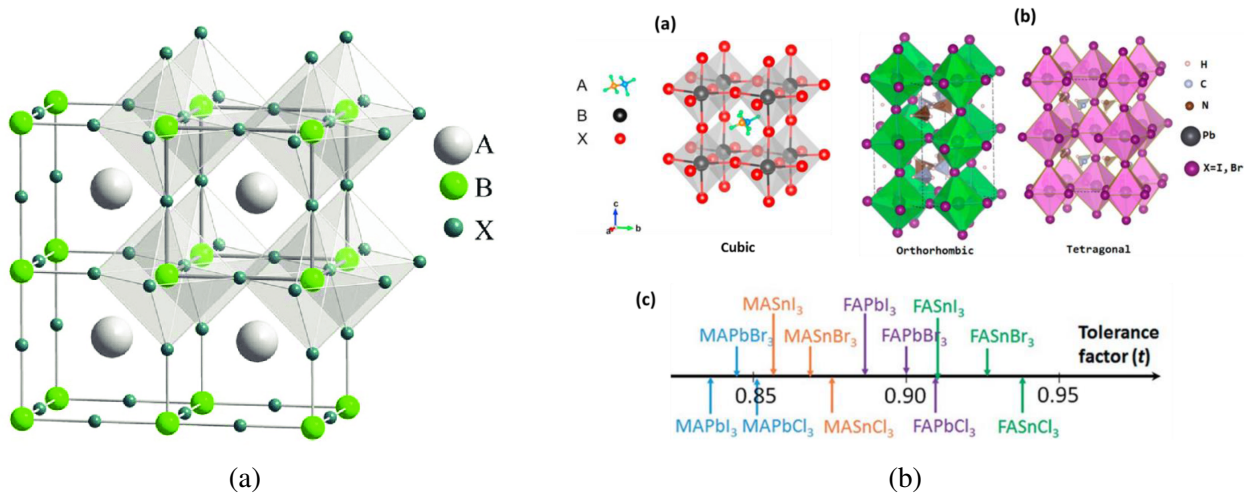
## 2 Literatūros apžvalga

### 2.1 Hibridiniai perovskitai, jų struktūra, pagrindinės savybės bei taikymai apšvietime

XIXa. rusų mineralogui Lev'ui A. Pervovskii'ui atradus 1 pav. parodytą ortorombinio kristalo gardelę mokslininko garbei suteiktas perovskito vardas [12]. Gerai žinomas struktūros pavyzdys - dviejų metalų oksidas: kalcio titanatas  $\text{CaTiO}_3$ . Kita vertus, šiam darbui aktualesiose hibridiniuose perovskituose, pasižyminčiuose analogiška kristaline struktūra, atitinkamų elementų padėtis užima metalo ( $\text{B}^{2+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$ ) ir halido ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) jonai (siejami metalokompleksų oktaedrinių narvelių) su įterptais organiniais katijonais ( $\text{A}^+ = \text{MA}^+, \text{FA}^+$ ). Šios sandaros medžiagos laikomos pusiau organiniais puslaidininkiais, demonstruojančiais draustinį tarpą optiniame diapozone. Perovskitų gardelė gali keistis tarp ortorombinės iki tetragoninės, priklausomai nuo temperatūros [13] bei slėgio. Be to, konkrečios sudėties perovskitas dėl galimo jonų spindulių nesuderinimo net ir įprastomis aplinkos sąlygomis pasižymės specifine gardelės struktūros variacija (1 pav. (b), pagal [14]). Kiekybiškai tai aprašoma Goldschmidt'o struktūrinės tolerancijos faktoriumi, kuris perovskito ortorombinei struktūrai yra:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}, \quad (1)$$

čia  $R_A, R_B, R_X$  - jonų gardelės padėtyse A, B ir X spinduliai. Stabiliems junginiams  $t \in [0.75, 1.0]$  [15].



1 pav. (a) Bendra metalo oksido  $\text{ABX}_3$  perovskito ortorombinės gardelės struktūra (pagal [16]). (b) Hibridinio perovskito gardelės priklausomybė nuo joninio tolerancijos faktoriaus  $t$  bei atitinkamų medžiagų sąrašas (pagal [14]).

Perovskitai vertinami dėl savo perspektyvumo kuriant didelio ploto puslaidininkinius prietaisus. Norint pagaminti šių medžiagų sluoksnį nereikalinga brangi garinimo įranga: pirmtakas hibridiniams perovskitams gali būti atitinkamos halidinės druskos ištirpintos poliniame tirpiklyje; tirpalą išliejant ant švaraus besisukančio padėklo gaunamas  $\sim 100$  nm storio polikristalinis sluoksnis.

Net ir tokiu ar analogišku būdu (2 pav.) pagaminami perovskitai demonstruoja geras optoelektronines savybes. Iš vienos pusės, perovskitų draustinis tarpas keičiant medžiagos kompoziciją gali būti stumdomas po praktiškai visą optinį ir net artimą infraraudonąjį ruožus. Be to, įprastas krūvininkų judris, pvz. MAPbI<sub>3</sub> ~ 10 cm<sup>2</sup>/V·s [2], kiek didesnis nei gerų organinių puslaidininkų (~1 cm<sup>2</sup>/V·s [1]) bet mažesnis už neorganinių puslaidininkų vertes (pagal [17] ties 300K temperatūra elektroniniai judriai Si - 1500 cm<sup>2</sup>/V·s, Ge - 3900 cm<sup>2</sup>/V·s, GaAs - 8500 cm<sup>2</sup>/V·s).

Vis dėlto, perovskito plonasluoksnių bei monokristalinių bandinių skelbiamos judrio vertės pasižymi nemažu išsibarstymu: MAPbI<sub>3</sub> polikristaliniams sluoksniams - 8-35 cm<sup>2</sup>/V·s [2] [18] [3], atitinkamiems monokristalams - 0.7-600 cm<sup>2</sup>/V·s [3] [4] [5]. Zondavimas teraherciniais impulsais drauge su teoriniu nagrinėjimu [19] darbe parodė, jog judrį daugiausia riboja tarpkristalinių ribų sklaida ir pagavimas defektuose, kas mažina gyvavimo trukmę  $\tau$ , patenkančią į Drude'ės modelio išraišką judriui:

$$\mu_{e,h} = \frac{e\tau}{m_{e,h}^*}, \quad (2)$$

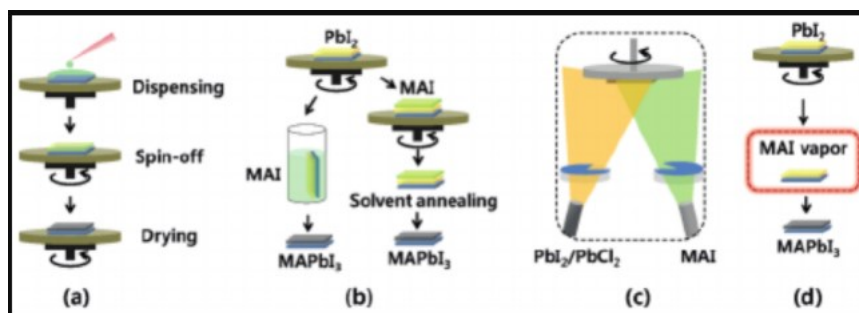
čia  $m_{e,h}^*$  - efektinė elektrono/skylės masė puslaidininkyje. Žinoma, ties didesniu nepusiausvyrų krūvininkų tankiu  $\Delta n$  gyvavimo trukmė bus atitinkamai mažesnė (kaip rodo iš ABC rekombinacijos modelio [20] sekanti išraiška):

$$\tau = (A + B\Delta n + C\Delta n^2)^{-1}, \quad (3)$$

taigi, drauge mažės judris su difuzijos koeficientu. Tuo tarpu teorinė judrio riba monokristale nusakoma fononine Fröhlich'o sklaida. Visgi net ir idealiuose abiejų tipų bandiniuose judrio nustatymas bus netobulas, jei nebus atsižvelgiama į fotonų reabsorpciją (po sukurtų krūvininkų spindulinės rekombinacijos).

Ties mažais sužadintais gyvavimo trukmė MAPbI<sub>3</sub> siekia apie 100 ns [2]. Saulės elementų taikymuose pageidaujama ir ilga nepusiausvyrų krūvininkų gyvavimo trukmė, praktiškai bandomose celėse siekianti ~10  $\mu$ s. Varijuojant liejimo iš tirpalo gamybos proceso sąlygomis galima gauti drastiškai skirtingas galutines savybes. Tarkime, kaitaliojant tirpiklius, įmanoma gauti bent 2 kartus besiskiriantį difuzijos ilgį [21] (~ 500 nm). Toliau, į MAPbI<sub>3</sub> pirminį tirpalą pridėjus nedidelį kiekį kito halido druskos (t.y., PbCl<sub>2</sub>) difuzijos ilgis išauga keliskart iki 1  $\mu$ m [22]. Tokiu būdu atitinkamai padidinamas draustinis tarpas. Taip pat, skyrus laiko iš tirpalo formotis monokristalui, pasiekiamas didžiulis 175  $\mu$ m difuzijos ilgis [23]. Tai pademonstruoja puikias krūvio pernašos savybes perovskite. Ne veltui perovskitų saulės elementų našumo vertės ~1 cm<sup>2</sup> eilės ploto moduliams guli 10-20% srityje; šiuo metu rekordinis apšviečiamos spinduliuotės galios vertimo į elektrinę galią koeficientas vienos sandūros perovskito prietaise - 25.8% (autorai - UNIST grupė [24]) - beveik siekia monokristalinio silicio fotovoltinio elemento vertę (26.7%, [6]).

Kitiems, šviesos spinduliavimo taikymams, reikalinga naši rekombinacija, kuriai perovskitai taip pat rodo palankias sąlygas. Esant mažiems nepusiausvyrų krūvininkų tankiams (tokiems kaip injekcijos į šviestukus metu) parodyta, jog našesnė būsena rekombinacija vyksta daugiau seklių defektinių lygmenų turinčiuose bandiniuose [7]. Į tokias gaudykles su maža nespindulinės rekombinacijos tikimybe patekę krūvininkai lokalizuojasi pakankamai ilgai, jog ilgainiui difun-

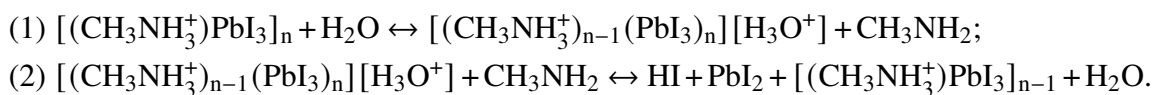


2 pav. Įvairūs didelio ploto hibridinių perovskitų gamybos būdai (pavyzdyje perovskitas - MAPbI<sub>3</sub>): (a) liejimas ant besisukančio padėklo, (b) dvi-pakopis nusodinimas iš tirpalo, (c) dviejų šaltinių nusodinimas iš garų fazės, (d) išlieto metalo druskos pirmtako sluoksnio legiravimas kationo garais (pagal [14]).

davę/nudreifavę priešingo ženklo krūvininkai rekombinuos su jais spinduliniu būdu. Seklūs defektiniai lygmenys perovskite formuojasi dažnai; tam talkina lengvai deformuojama perovskito gardelė. Jos oktaedrinių narvelių tarpusavio kampai dėl vidinių įtampų gali nukrypti nuo tobulo atvejo. Visgi, tai nesuardo visos perovskito struktūros, priešingai – lemia didelę defektų toleranciją. Defektiniai lygmenys energetiškai įsiterpę laidumo juostoje (išsigimusio puslaidininkio atvejis), tad krūvininkų pernašos netrikdo. Jų formavimuisi gamybos metu palankesnė aukšta perovskitų sluoksnių ant padėklų atkaitinimo temperatūra [7]. Kita vertus, esant aukštiems sužadinių tankiams (sąlygose, artimose lazerio veikai), defektinių lygmenų vaidmuo rekombinacijoje užleidžia vietą laidžiosioms būsenoms (vyrauja bimolekuliniai reiškiniai). Jų koeficientas MAPbI<sub>3</sub>, FAPbBr<sub>3</sub> perovskitams tipiška  $B \sim 9 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ . Šios gyvuoja trumpai, nes didelė būsenų pernaša įgalina sparčią rekombinaciją. Todėl [7] darbe aukščiausią liuminescencijos našumą ties palyginus nedideliu žadinimo tankiu ( $\sim 90\%$  ties  $1.5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) pasiekė mažiausiai priemaišų ( $9 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) iš serijos turintis bandinys.

Nepaisant gerų parametrų, viena iš perovskitų prietaisų neilgaamžiškumo priežasčių – jonų migracija. Dėl jos sparčiau degraduoja gardelės struktūra, kaupiasi krūvis sluoksnio paviršiuje, skatinami paviršiniai nuostoliai. Jonai migruoja peršokdami potencinius barjerus iš vienos vakansijos į kitą. To tikimybę esant absoliučiai temperatūrai  $T$  atspindi Arhenius' dėsnis:  $P_{hop} \propto \exp(-E_a/k_B T)$ , čia  $E_a$  – aktyvacijos energija,  $k_B$  – Boltzmann'o konstanta. Pvz., MAPbI<sub>3</sub> iš mikroskopinio modeliavimo bei kinetinių voltamperinio atsako kreivių atrasta, kad žemiausia  $E_a = 0.58 \text{ eV}$  pasižymi I<sup>-</sup> anijonas [25]. Tendencija kitiems perovskitams irgi panaši: judriausiai migruoja halidų jonai. Nenuostabu, kad tai gali sudaryti problemų esant optimaliam sužadiniui, nes prietaiso kaitimas neišvengiamas. Be to, defektų migraciją palengvina kristalitų perovskito fazėje sienelės [26]. Jos sukuria lokalią potencinę duobę, savo gyliu sumažinančią lokalių jono migracijos barjerą. Iš kitos pusės, Domanski ir Grätzel [27] darbe parodė, kad jonai pagamintose saulės celėse gali migruoti per skylių pernašos sluoksnį net nuo aukso elektrodų (pakako 343 K temperatūros). Jonams pasiekus perovskitą, jo struktūra ardoma. Nuo to apsaugoti galima įterpus dar vieną barjerinį sluoksnį tarp skylių pernašos sluoksnio bei perovskito. Akivaizdu, jog norint realizuoti efektyvų ir nedegraduojantį perovskitų prietaisą, tenka įskaityti ir jonų migraciją.

Tiesa, perovskito fazės panaudojimą sunkina ir neatsparumas aplinkai. Bendru atveju fazei kenkia kontaktas su deguonimi bei drėgmė atmosferoje ([28] pademonstruotas aukštų energijų fotonų sugerties sumažėjimas po tyčinio aplinkos drėgmės padidinimo). Pavyzdžiui, Zhu darbe [29] pademonstruotas atviro MAPbI<sub>3</sub> perovskito fazės optinis išblukimas esant amoniako dujų šaltiniui. Pasiūlytas dekompozicijos modelis esant drėgmei remiasi dviem grįžtamomis MAPbI<sub>3</sub> reakcijomis su vandeniu [30]:



Kadangi reakcijų produktai dujiniai, jų išėjimas į atmosferą spartina reakcijos slinkimąsi dekompozicijos pusėn. Taigi, net ir mažas vandens/vandens garų kiekis katalizuos perovskito degradavimą. Aukštesnė temperatūra irgi didina reakcijos spartą. Pasekmės prietaiso veikai: degradacijos paveiktose išoriniuose paviršiuose dėl didesnio šiurkštumo susidaro daugiau defektų, stiprėja nespindulinė paviršinė rekombinacija. Tai neigiamai atsiliepia tradicinės architektūros prietaisų šviesos srautų geometrijai. Siekiant to išvengti, perovskito paviršius būna pasyvuojamas UV arba vykdomas kontroliuojamas atkaitinimas bei perovskito uždengimas skaidriu laminato sluoksniu. Vis dėlto, įkapsuliavimas turi atitikti tam tikrus kokybės standartus, [31], kad, pvz., pro epoksidinius klizus drėgmė ar deguonis neprasiskverbtų iki perovskito.

## 2.2 Stambių organinių katijonų įterpimas į perovskitą

Apžvelgus pagrindinius iššūkius, su kuriais susiduriama tobulinant didelio ploto perovskito optoelektroniką, reikia paminėti mokslinės bendruomenės pasiūlytą būdą apmažinti perovskito nestabilumą bei našią spindulinę veiką ribojančius reiškinius. Konkrečiai - įprastos ABX<sub>3</sub> trinarės struktūros papildymą stambiais organiniais katijonais. Jų funkcija - malšinti jonų difuziją, apsaugoti perovskitą nuo drėgmės bei deguonies ir papildomai pasyvuoti nespindulinius defektus. Tiesa, šiems tikslams pasiekti reikalingas atsargus priėjimas prie pirmtako tirpalo paruošimo ir kruopštus pakeistos stochiometrijos perovskito sluoksnių gamybos valdymas.

Vienu iš atvejų, šalia kitų pirmtako 3D perovskitui tirpalo druskų (pvz., MABr ir PbBr<sub>2</sub>) ištirpinus reikiamą molių kiekį stambaus organinio katijono halidinės druskos, tokios kaip fenetilamino bromido (PEABr), homogeniško susimaišymo atveju įmanoma susidaryti kvazi-dvimačiam, kitaip - Ruddlesden-Popper struktūros [32] perovskitui. Jo cheminė formulė (RNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(A)<sub>n-1</sub>M<sub>n</sub>X<sub>3n+1</sub>, čia RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> - organinis skyriklio katijonas; A<sup>+</sup> = Cs<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> - katijonai; M<sup>2+</sup> = Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Ge<sup>2+</sup> - metalo katijonas; X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> - halidai; skaičius n - kvazi-dvimačio perovskito matiškumas. Kaip matome iš iliustracijos 4 pav. (viršus), kristaliniai perovskito lakštai (storis n·a, kur a - įprasto 3D perovskito gardelės konstanta) iš abiejų pusių apsupti stambių skyriklio katijonų, ribojančių krūvio pernašą tarp lakštų bei jonų difuziją. Elektronai kvazi-dvimačiame perovskite yra vienmatėje potencinėje duobėje, tad nenuostabu, jog pasireiškia kvantinė sąsprauda. Grubiame begalinio barjerų aukščio artinyje, elektronų kvazi-2D sistemoje energija yra plokštumos judėjimo ir



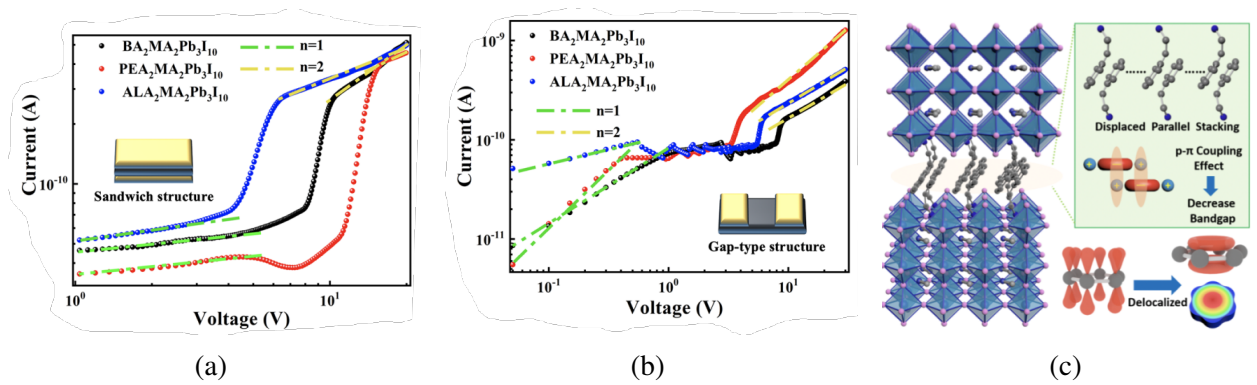
sąspraudos energijų suma:

$$E_{2D,j} = E_{xy} + E_{z,j} = E_{xy} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* a^2} \frac{j^2}{n^2}. \quad (4)$$

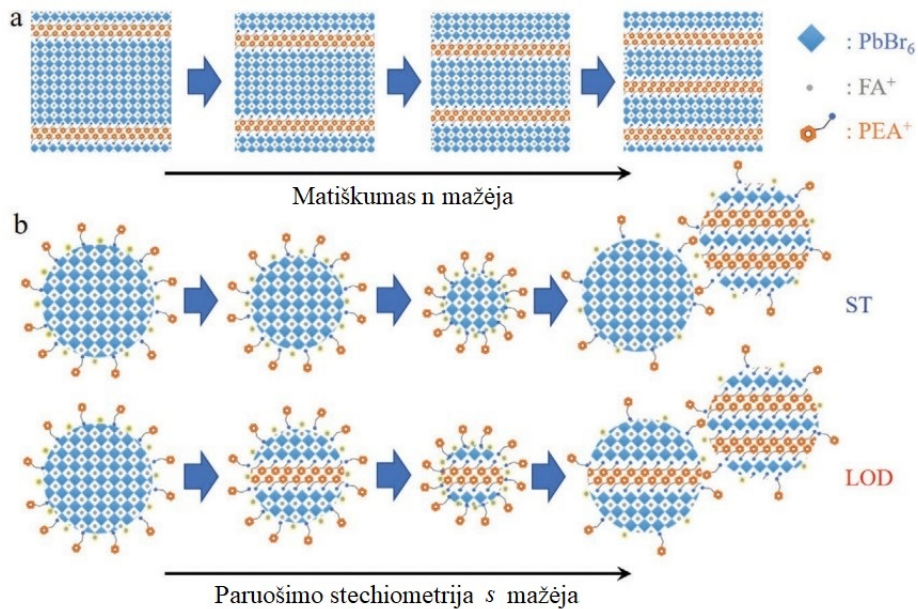
Tikrą dvimatę sistemą galima atpažinti iš stipresnių, nei tūrinio atveju eksitoninių smailių bei laiptinio būsenų profilio sugerties spektre. Įprasti tūriniai perovskitai dėl žemos eksitono ryšio energijos rodo aukštą krūvininkų judrį, bet lėtą rekombinacijos spartą. Tuo tarpu įterpus didelius organinius skyriklio jonus, perovskitai išsidėsto kristaliniais lakštais, pastaruosiuose realizuodami kvantinę krūvininkų sąspraudą, didesnę eksitono energiją ir atitinkamai spartesnę rekombinaciją, ko konkrečiai reikia šviestukams.

Kvazi-2D perovskitų judriui būdinga anizotropija, kas neturėtų stebinti susipažinus su principine medžiagos sandara. Stambūs organiniai katijonai praktiškai izoluoja gretimus kristalinius perovskito lakštus, taip versdami krūvininkus judėti lakštų plokštumose (tuo labiau dėl lakštų storio ašimi suspaustos banginės sužadintų elektronų funkcijos). Tiesa, skirtingos struktūros atskyriklių sąveika tarpusavyje bei su gretimais perovskito lakštais esti nevienoda, kaip apžvelgta Zhang et al. [33] darbe. Autorių pateikiamos eksperimentinės judrių vertės kvazi-dvimačių perovskitų kristalų augimo  $\mu_{op}$  bei plokštumine  $\mu_{ip}$  kryptims akivaizdžiai skiriasi trims parinktiems populiariems atskyriklių jonams: fenetilamoniumui ( $PEA^+$ ), alilamoniumui ( $ALA^+$ ) bei butilamoniumui ( $BA^+$ ). Judrio parametrai įvertinti iš voltamperinių charakteristikų (3 pav. (a), (b)) analizės, nagrinėjant erdvinio krūvio ribotos srovės režimą. Kaip teigiama straipsnyje, dėl konjuguotų elektronų orbitalių ( $\pi$ -ryšių grandinėse/fenilo žieduose)  $ALA^+$  bei  $PEA^+$  atvejais gretimi atskyriklių katijonai sąveikaus stipriau, kadangi šie linkę orientotis lygiagrečiai molekulių nepolinėms uodegėlėms. Sąveikos rezultatas - delokalizuoatų  $\pi$ -elektronų debesėliai tarp katijonų porų, ekranuojantys iš vieno perovskito lakšto norinčius pasprukti krūvininkus į gretimą kvazi-2D lakštą (3 pav. (c)). Šitaip krūvininkų judris  $\mu_{ip} = (1.3 - 4.2) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  plokštumine kryptimi  $ALA^+$  bei  $PEA^+$  variantu  $\sim 10^3$  kartų didesnis nei lakštų storio orientacija  $\mu_{op} = (2.4 - 1.2) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , lyginant su  $\mu_{ip}/\mu_{op} \sim 30$  kartų kontrastu kvazi-2D perovskite naudojant  $BA^+$  skyriklij.

Tiesa, realiomis sąlygomis realizuoti idealią, vienodo storio lakštų kvazi-dvimačio perovskito sistemą liejimo būdu gana sudėtinga. Kaip geras pavyzdys pasitarnauja T. Cheng et al. darbas [34]. Jame patikrinti du kvazi-2D perovskitų liuminescencinių sluoksnių pirmtakų tirpalų gamybos būdai. Vienas iš atvejų pramintas stechiometrinium (ST): pradinės druskos ištirpinamos dviejuose skirtinguose pirmtakuose atitinkamai tūriniam ( $FAPbBr_3$ ) ir dvimačiam ( $s = 1$ ,  $PEA_2PbBr_4$ ) perovskitams. Maišant pirmtakus moliniu santykiu  $(s - 1) : 1$  gaunamas norimos stechiometrijos  $s$  tirpalas. Kitas metodas - pirmtako legiravimas stambiais organiniais katijonais (LOD): paruošus tūrinį tirpalą, į jį papildomai įmaišomas tam tikras kiekis  $PEABr$  druskos, iki kol pasiekiamas analogiškas kaip ir ST atveju koncentracijų santykis, tik su  $PEABr$  pertekliumi. Nors teoriškai turėtų susidaryti tokie pat pirmtako tirpalai ir būti gaunami vienodi sluoksniai, aptariamame darbe pateikiami duomenys perša kitą išvadą. Dėl tam tikros ištirpusių jonų sąveikos pirmtako tirpale liejimo ant besisukančio padėklo metu susidarantys sluoksniai nėra tokios kaip numatyta kvazi-dvimatės fazės. Veikiau - susiformuoja skyriklių katijonais apsuptų nanokristalitų fazės (4 pav. (c)).



3 pav. (a) Kvazi-dvimačių perovskitų kristalų, užaudintų su skirtingais atskyrinio katijonais (fenetilamoniu ( $\text{PEA}^+$ ), alilamoniu ( $\text{ALA}^+$ ) arba butilamoniu ( $\text{BA}^+$ )), voltamperinės charakteristikos (VACH) judriui lakštų storio/kristalo augimo kryptimi įvertinti. (b) Analogiškos VACH judriui lakštų plokštumoje nustatyti. (c) Pasiūlytas paaiškinimas didesnei judrio anizotropijai katijonų su konjuguotais ryšiais atveju - sąveikaujančių elektronų debesėlių sukuriamas ekranavimas neleidžia krūvininkams lengvai peršokti iš vieno perovskito lakšto į kitą (pagal [33]).



4 pav. Viršuje: idealių kvazi-dvimačių perovskitų kristalinės struktūros skersinis pjūvis didėjančiam matiškumui  $n$ . Žemiau - numatomas realaus liejimo iš pirmtako tirpalo būdu gaminto kvazi-2D perovskito sluoksnio sandaros kitimas nuo tirpalo mišinio stochiometrijos  $s$ , kai gaminta: viduryje - ST, apačioje - LOD metodais (žr. tekstą, pagal [34]).

Be to, iš tiesinės sugerties bei fotoluminescencijos spektrų matavimo metodikų paaiškėjo, jog tik LOD atveju skyriklio katijonai ( $\text{PEA}^+$ ) įsiskverbia į nanokristalitų vidų, šių viduje formuodami kvazi-2D fazę, tiesa, didesnio matiškumo  $n$ , nei buvo numatytas pradiniame tirpale ( $n > s$ ). ST bandiniai nedemonstravo spektro slinkimosi būdingo kvazi-2D sistemai, priešingai nei LOD sluoksniai. Papildomai, straipsnio autoriai Rentgeno difrakcijos spektruose stebimus poslinkius  $s = 6, 7$  LOD gamybos bandiniuose bandė priskirti mažo matiškumo  $n = 1, 2$  kvazi-dvimačių kristalitų atsiradimui. Jų manymu, sluoksnio liejimo metu  $\text{PEA}^+$  katijonai sueikvojami iš pat pradžių, taigi

formuoja mažo  $n$  kristalitus. Vėliau  $PEA^+$  tampa per maža efektyviai įsiskverbti į besitelkiančių kristalitų vidų, tad atsiranda didelio  $n$  perovskito fazės.

Šie eksperimentiniai faktai kelia klausimų apie reikiamą pirmtako paruošimo perovskito gamybai strategiją. Vis dėlto autoriai savo tyrimo rėmuose sugeba pateikti argumentų už LOD metodą, kadangi pasiekiamas liuminescencijos spektro keitimas platesniame diapozone bei didesnis fotoliuminescencijos kvantinis našumas (95% prieš ~70%).

### 2.3 Tarpjuostiniai šuoliai perovskite puslaidininkyje

Daugelis perovskitų kambario temperatūroje - tiesiatarpiai puslaidininkiai. Tad šių medžiagų pagrindinių optinių reiškinių aiškinimui galima taikoma pusiau klasikinę tarpjuostinių šuolių teoriją. Aprašant tiesioginę sugertį iš valentinės į laidumo juostą naudojantis Auksine Fermi taisykle bei integravimu pirmoje Brillouin'o zonoje gaunamas ilginio sugerties koeficiento spektras. Jo išraiška duotai puslaidininkio temperatūrai  $T$ :

$$\alpha(\hbar\omega) = \beta_0 \cdot \frac{E_g}{\hbar\omega} \cdot \sqrt{\hbar\omega - E_g} \cdot \left[ 1 + \exp\left(\frac{-(\mu/m_h^*)(\hbar\omega - E_g)}{k_B T}\right) \right]^{-1} \cdot \left( 1 - \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_g + (\mu/m_e^*)(\hbar\omega - E_g)}{k_B T}\right) \right]^{-1} \right), \quad (5)$$

$$\beta_0 = \frac{e^2}{\sqrt{2}\pi c \epsilon_0 \hbar^2 m_e^2} \cdot f_{cv} \cdot \mu^{5/2}, \quad (6)$$

$$f_{cv} = \frac{2}{\mu E_g} |\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{p}_{cv}|^2. \quad (7)$$

Į formulę įeina: bedimensis tarpjuostinio šuolio osciliatoriaus stipris  $f_{cv}$ , priklausantis nuo kristalo juostinės struktūros; medžiagos draustinis tarpas  $E_g = E_c - E_v$  (šiuo atveju  $E_v = 0$ ); redukuota sužadavimo metu sukuriama elektrono-skylių poros masė  $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ ; pločio dėl fononinės sąveikos.

Sužadinus elektroniniu draustiniu tarpu pasižyminčią medžiagą sukuriama nepusiausvyrieji krūvininkai. Elektronų patekimas į laidumo, o skylių - į valentinę juostas prisideda prie minėtų juostų būsenų spektrų bei elektronų/skylių statistikų sutrikdymo. Jei nepusiausvyrųjų krūvininkų tankis  $\Delta n$  pakankamai didelis, tarpjuostinių šuolių koeficientuose -  $\alpha_{c \leftarrow v}$  (sugertis),  $\alpha_{v \leftarrow c}$  (priverstinė spinduliuotė) - atsiranda pastebimi pokyčiai: Fermi funkcijose matysime pasikeitusius argumentus, įskaitančius efektyvius elektronų/skylių Fermi lygmenis ( $E_{fe}$ ,  $E_{fh}$ ) bei krūvininkų-fononų sąveikos nulemtą išplitimą  $w_{ph}$ ; daugiklis, stovintis prieš minėtas funkcijas  $\beta_0^*$  irgi pasikeis dėl į jį įtraukto osciliatoriaus stiprio  $f_{cv}$  reagavimo į naują juostinių lygmenų struktūrą.

Remiantis minėtais pastebėjimais, mus dominančiu užpildos apgražos atveju atstojamoji priverstinių tarpjuostinių šuolių kombinacija duoda teigiamą ilginį stiprinimo koeficientą, apibūdinamą išraiš-

ka:

$$g(\hbar\omega|\Delta n) = \alpha_{v\leftarrow c} - \alpha_{c\leftarrow v} = \beta_0^* \cdot \frac{E_g}{\hbar\omega} \cdot \sqrt{\hbar\omega - E_g} \cdot \left( \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_g + (\mu/m_e^*)(\hbar\omega - E_g) - E_{fe}}{w_{ph}}\right) \right]^{-1} - \left[ 1 + \exp\left(\frac{-(\mu/m_h^*)(\hbar\omega - E_g) - E_{fh}}{w_{ph}}\right) \right]^{-1} \right), \quad (8)$$

$$E_{fe} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu} (3\pi^2 \Delta n)^{2/3}, \quad (9)$$

$$E_{fh} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (3\pi^2 \Delta n)^{2/3}. \quad (10)$$

Fizikinė dydžio  $g(\hbar\omega|\Delta n)$  prasmė: fotonų energijos  $\hbar\omega$  srautas, sklindantis pro pusiausvyrųjų krūvininkų tankio  $\Delta n$  sritį, sustiprės e kartų įveikęs atstumą  $1/g$ .

Diferencialinių lygčių sistema, aprašanti nepusiausvyrųjų krūvininkų bei fotonų tankių dinamiką sužadintame puslaidininkyje (kai  $\alpha_{cav}$  - kiti nuostoliai, o spektriškai suvidurkintas stiprinimas  $\bar{g} = \int_{E_g}^{E_g+2w_{ph}} g(\hbar\omega|\Delta n) d(\hbar\omega)$ ) [20]:

$$\frac{dn}{dt} = G(t) - An - Bn^2 - Cn^3 - \frac{c}{n_{refr}} \bar{g}s, \quad (11)$$

$$\frac{ds_{phot}}{dt} = \frac{c}{n_{refr}} (\Gamma_{cav} \bar{g} - \alpha_{cav})s + \Gamma_{cav} Bn^2. \quad (12)$$

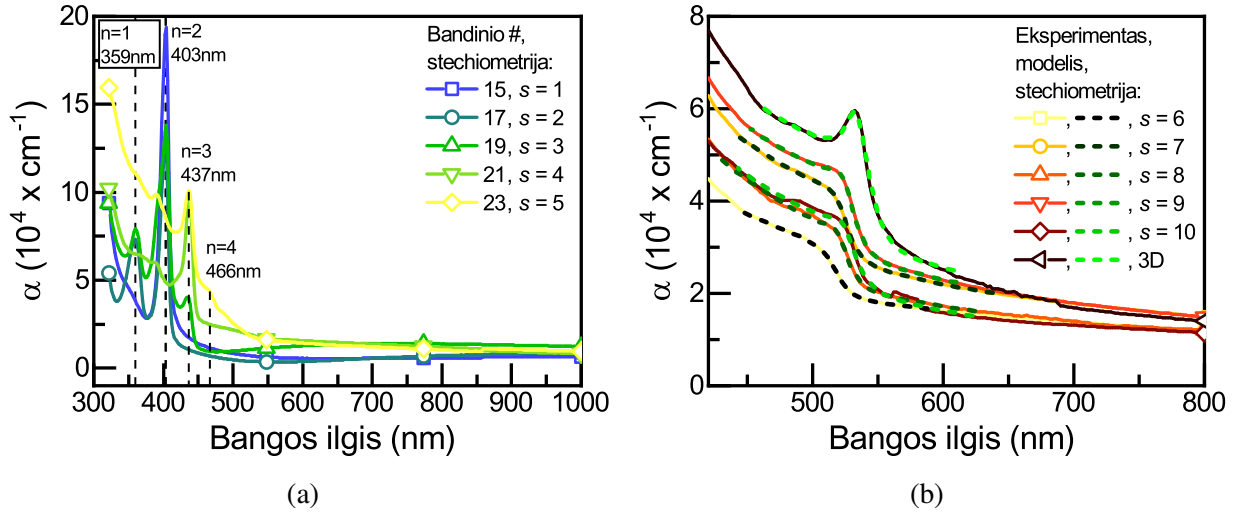
Taip pat, analizuojant sužadavimo dinamiką, reikia atsižvelgti ir į erdvinę krūvininkų difuziją.

## 2.4 Stechiometrijos įtaka kvazi-2D perovskitų sluoksnių optinėms savybėms

Šio darbo autorius ankstesniame darbe [35] nagrinėjo klausimą: kokią įtaką įvairių pagamintų stochiometrijų  $s$   $\text{PEA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  kvazi-2D perovskitų plonų sluoksnių optinėms savybėms (fotoluminescencijos spektrui, laikinei dinamikai bei kvantiniam našumui) daro technologinis liejimui skirtų pirmtako tirpalų paruošimas (konkrečiai - ST ir LOD atvejai, žr. [34]). Atlikti tyrimai naudojant tiesinės sugerties, fotoluminescencijos kvantinio našumo, sparčiosios fotoluminescencijos spektrų bei laikinių priklausomybių matavimo metodus.

Sugerties būsenos dengia  $\lambda \in [360, 540]$  nm intervalą nuo  $s = 1$  iki 10 ir tūrinės perovskito stochiometrijų. Ryškiausiai profiliams pasižymi mažo matiškumo  $n$  kvazi-2D fazės. Jų eksitonės sugerties smailių padėtys esti kiek žemesnėse energijose, nei numatomi fazių draustiniai tarpai pagal (4) lygtį (prasiplėtę lyginant su tūriniu perovskito analogu dėl kvantinės sąspraudos). Aiškumo dėlei didelės sąspraudos ( $\propto 1/n^2$ ) kristalitų eksitonų padėtys akcentuotos 5 pav. (a) punktyrais.

Pereinant prie didesnės stochiometrijos sluoksnių (b), šių sugerties spektro forma labiau panaši į trimatės fazės sluoksnio sugertį. Dėl to lygtis naudota  $s \geq 6$  stochiometrijų perovskito bandinių draustiniams tarpams  $E_g$  įsivertinti paremta 3D fazei taikomu Elliot'o modeliu [36], su papildomu



5 pav. Susintetintų skirtingos LOD paruošimo stochiometrijos  $s$  kvazi-dvimačių perovskitų  $\text{PEA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  sluoksnių serijos sugerties spektrai  $\alpha(\lambda)$ . Sumodeliuoti sugerties kraštai ( $s \geq 6$  stochiometrijoms) atidėti kaip punktyrinės kreivės.

Urbach'o krašto nariu [37]:

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_u \exp\left(c \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) + \beta_0 \frac{E_g}{\hbar\omega} \sqrt{E_{ex}} \left( \sum_{j=1}^{\infty} \frac{2E_{ex}}{j^3} \operatorname{sech}\left(\frac{\hbar\omega - E_{ex,j}}{\Gamma}\right) + \int_{E_g}^{\infty} \operatorname{sech}\left(\frac{\hbar\omega - E}{\Gamma}\right) \frac{dE}{(1 - (E - E_g)/b)(1 - \exp(-2\pi\sqrt{E_{ex}}/(E - E_g)))} \right). \quad (13)$$

Čia  $c$  - Urbach'o daugiklis,  $E_{ex}$  - eksitono ryšio energija,  $E_{ex,j} = E_g - E_{ex}/j^2$  - eksitono  $j$ -tojo energetinio lygmens nuotolis nuo laidumo juostos (sutariama, kad  $E_c = E_g, E_v = 0$ ),  $\Gamma$  - eksiton-fononinės sąveikos išplitimas,  $b$  - valentinės bei laidumo juostų neparaboliškumo pataisa. Skirtingiems bandiniams dviejų reiškinų indėlis į sugerties spektrą nulemtas skirtingų parametru  $f_{cv}$  bei  $\alpha_u$  verčių.

Optimalių parametru funkcijos taip pat kaip ir trimačiu atveju buvo suskaičiuotos pagal (13) išraišką bei pavaizduotos 5 pav. (b); sumodeliuotų sugerties kraštų parametrai pateikti 1 lentelėje. Kaip galime pastebėti, draustinis tarpas tūrinės stochiometrijos  $\text{FAPbBr}_3$  perovskitui pakilęs, lyginant su įprastai moksliniuose žurnaluose skelbiamomis vertėmis 3D kristalui (2.25-2.33eV, [13]). Stebimas  $E_g$  padidėjimas gali atsirasti dėl sluoksnio liejimo metu susidarančios polikristalinės terpės. Toliau: kaip buvo tikėtasi, dalis rastų dydžių (žiūrėti 1 lentelę) kinta sistemingai mažėjant sluoksnių gamybos stochiometrijai  $s$ . Konkrečiai: draustinis tarpas  $E_g$  auga nuo  $2.395 \pm 0.009$  iki  $2.424 \pm 0.004$  eV, Urbach'o ilgabangis kraštas pamažu nuožulnėja, sprendžiant iš mažėjančio eksponentinio polinkio parametro  $c$ . Papildomai, laisvo eksitono ryšio energijos parametras  $E_{ex}$  mažėja nuo  $69 \pm 6$  iki  $12 \pm 1.4$  meV. Tikimiausias paaiškinimas tam - kelių skirtingų matiškumų  $n$  fazių eksitoninės sugerties persiklojimas, neleidžiantis modeliui tiksliai nustatyti konkrečios fazės  $E_{ex}$ . Tai mums perša informaciją ir apie didėjančią netvarką bandiniuose.

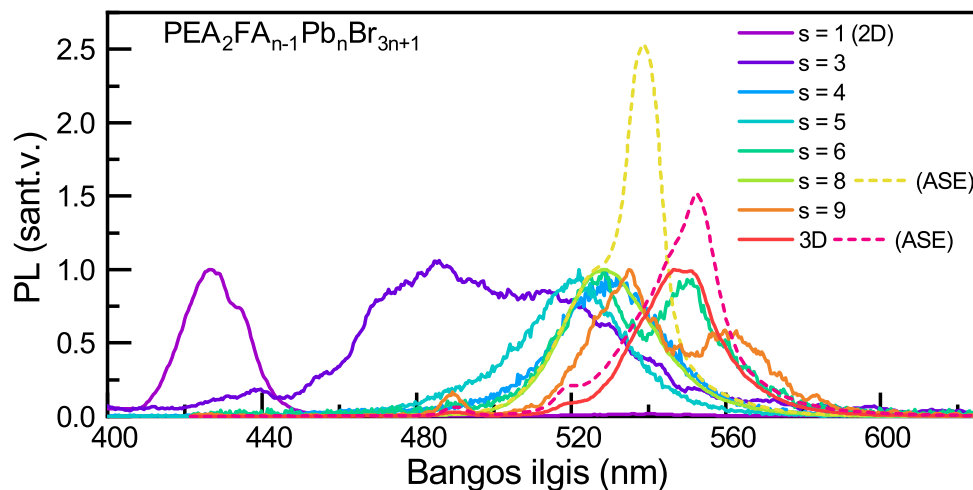
Papildomai, su mažėjančia stochiometrija  $s$  kyla eksitoninio sugerties krašto parametras  $\beta_0$ ,

į kurį patenka tarpjuostinio šuolio osciliatoriaus stipris  $f_{cv}$  (žr. (6) lygtį). Logiška, jog sumodeliuoto  $f_{cv}$  didėjimas sluoksnyje atitinka didesnę dalį mažesnio matiškumo n-PEA<sub>2</sub>FA<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>Br<sub>3n+1</sub> kristalitų. Tiesa, vizualiai sugerties spektruose eksitoninės sugerties krašto smailės sumažėja. Pastarąją tendenciją bandinyje su legiravimu organiniais katijonais paaiškina didesnė netvarka, veičianti gretimo n kristalitus konkuruoti sugertyje.

1 lentelė. PEA<sub>2</sub>FA<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>Br<sub>3n+1</sub> perovskitų serijos sugerties spektrų modeliavimo pagal (13) formulę parametrai:  $E_g$  - draustinis tarpas,  $E_{ex}$  - laisvo eksitono ryšio energija,  $\Gamma$  - elektron-fononinės sąveikos išplitimas,  $b$  - laidumo/valentinės juostų neparaboliškumo parametras,  $\beta_0$  - eksitoninės smailės amplitudė, proporcinga osciliatoriaus stipriui,  $c$  bei  $\alpha_u$  - Urbach'o ilgabangės sugerties polinkis bei amplitudė.

$s$	$E_g$ , eV	$E_{ex}$ , meV	$\Gamma$ , meV	$b$ , eV	$\beta_0$ , $10^5 \times \text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-3/2}$	$c$ , $10^{-3}$	$\alpha_u$ , $\text{cm}^{-1}$
6	2.424±0.004	12±1.4	37±1	4.5±1.5	8.46±0.54	12.1±0.6	6200±330
7	2.409±0.003	23±1.6	34±1	20±4	9.09±0.50	18.6±0.3	4930±100
8	2.405±0.012	23.6±0.4	31±1	2.2±0.2	8.19±0.21	19.4±0.5	3620±170
9	2.400±0.011	32.8±0.3	34.7±0.5	11±2	8.38±0.19	19.9±0.5	4640±180
10	2.397±0.012	33.6±1.5	36±3	19±3	6.47±0.38	25.1±2.2	2170±400
$\infty$	2.395±0.009	69±6	36.6±1.2	80±10	6.26±0.33	21.0±2.0	4700±760

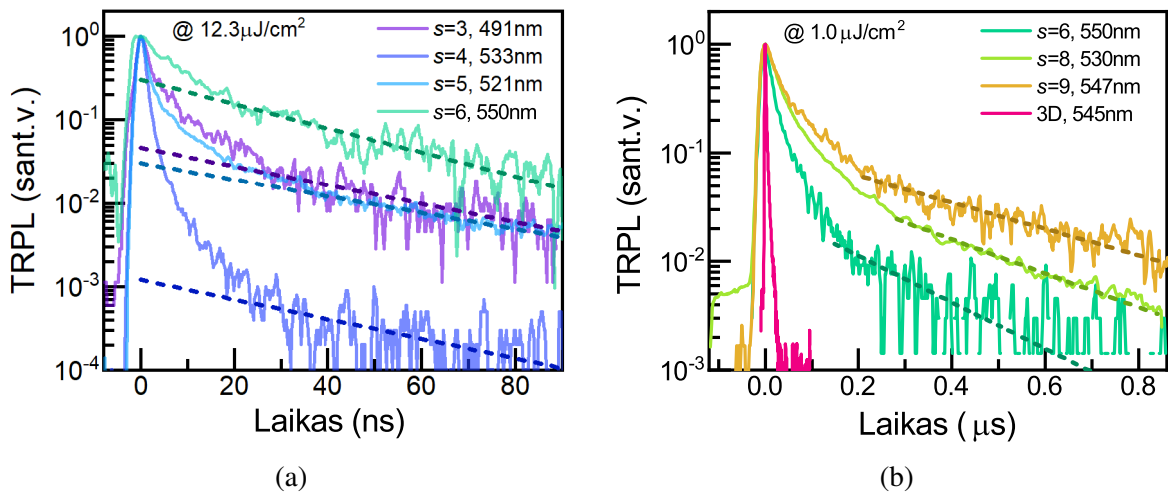
Fotoluminescencijos spektrų 10 pav. maksimumų padėtis sluoksnių stochiometrijos pagalba valdoma  $\lambda \in [420, 560]$ nm srityje.



6 pav. Fotoluminescencijos spektrų palyginimas skirtingos stochiometrijos  $s$  kvazi-2D perovskitų sluoksnių serijai. "ASE" žymi spektro pavidalus žadinant didesniu, nei stiprinimo slenkstis  $I_{thresh}$  tankiu  $I_0$ .

Įvertinus ilgųjų dedamųjų fotoluminescencijos kinetikose trukmes  $\tau_t$  ties mažu žadinimo tankiu (11 pav.), pastebėta tendencija  $\tau_t$  ilgėti didėjant stochiometrijai  $s$ . Veikiausia dėl PEA<sup>+</sup> katijonų polinkio skubiai formuoti mažo matiškumo n kristalitus, sudarant sluoksnyje netvarką bei padidinant nespindulinei rekombinacijai palankaus paviršiaus plotą. Mažo Pb kiekio stochiometrija ( $s \leq 5$ ) iššaukia didesnę Auger rekombinaciją. Papildomai, šių bandinių PL spektrai buvo sudaryti iš

daugiau tarpusavyje konkuruojančių būsenų, atitinkančių skirtingos sąspaudos kristalitus. Tarp jų akivaizdžiai vyksta nuostolinga nespindulinė energijos pernaša. Dėl panašių priežasčių sluoksnių  $s \leq 5$  PL kinetikos nekinta didinant žadinimo tankį  $I_0$ .



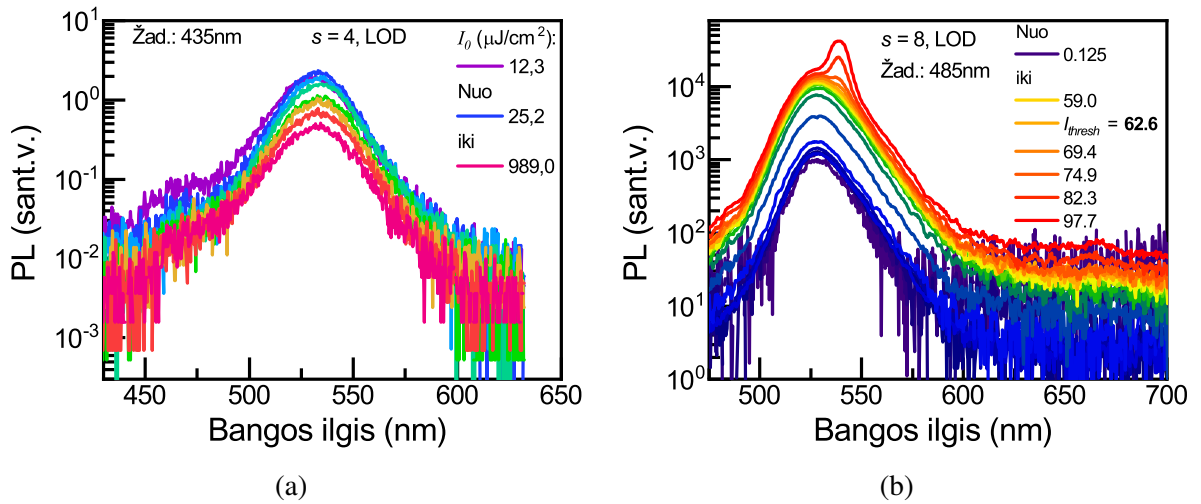
7 pav. Skirtingos paruošimo stochiometrijos  $s$  kvazi-2D perovskitų  $\text{PEA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  fotoluminescencijos kinetikos ties mažu žadinimo tankiu  $I_0$ . Punkttyrinės linijos - aproksimuotos monoeksponentinio gesimo ilgosios dedamosios kinetikose.

$s \geq 6$  perovskitų PL žadinimo evoliucija (pvz., spektrai 8 pav.) atitinka puslaidininkiams būdingesnes tendencijas: kai  $I_0 < I_{thresh}$ , pagal (11), (12) lygtis Auger rekombinacija ( $\sim -C\Delta n^3$ ) sumažina sužadintų krūvininkų tankį ir taip nustelbia spindulinę bimolekulinę rekombinaciją ( $\sim B\Delta n^2$ ). Tačiau viršijus stiprinimo slenksčių stiprų poveikį ima turėti pastarasis narys ( $(c/n_{refr})gs_{phot}$ ), jau lazerio impulso sužadavimo metu staigiai sumažinantis krūvininkų tankį ir neleidžiantis pasireikšti Auger rekombinacijai, tad po sparčios pradinės ASE likę krūvininkai rekombinuoja spinduliniu būdu pagal bimolekulinį narį ( $\sim B\Delta n^2$ ).

Stochiometrijos  $s = 6, 8, 9$  bandiniai pasižymi aukštu kvantiniu našumu ties mažu  $I_0$  (žemesni  $A, C$  koeficientai, didesnė spindulinės rekombinacijos tikimybė  $B\Delta n^2$ ). Savaiminę spinduliuotę ties mažiausiu slenksčiu  $I_{thresh} = 62.6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  parodė  $s = 8$  sluoksnis. Dėl gerų fotoluminescencijos savybių bei padidinto stabilumo (lyginant su 3D atveju) esant legiravimui organiniais katijonais, šį bandinį dera paskelbti tinkamiausiu iš serijos.

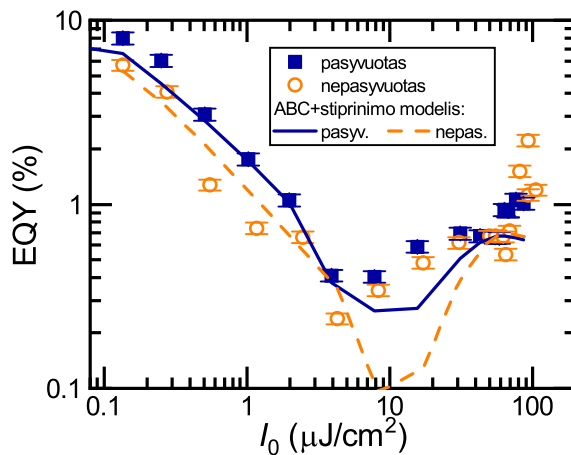
Paskutinis nagrinėtas sluoksnių gamybos veiksnys - paviršinių defektų papildomas pasyvavimas tam tikro tirpalo - kristalizaciją spartinančiame tolueno tirpiklyje ištirpdyto trioktilfosfinoksido (TOPO) - lašu liejimo procese. Parinkta stochiometrija palyginimui -  $s = 8$ . TOPO tirpalu užlašintas sluoksnis vad. pasyvuotu, tik toluenu užlašintas sluoksnis - nepasyvuotu.

Abiejų lygintų sluoksnių sugerties ir liuminescencijos savybės buvo panašios, paminint nebent pasyvuoto sluoksnio didesnę draustinį tarpą bei nepasyvuoto sluoksnio PL kinetikų ilgosios dedamosios lėtėjimą didinant žadinimo tankį (veikiausia dėl gaudyklių pildymo). Tačiau svarbiausi skirtumai pasimato iš PL liuks-intensyvinių charakteristikų ekstrapoliavus išorinį kvantinį našumą (EQY), kaip parodyta 9 pav. Pasyvuotas sluoksnis pastoviai demonstravo aukštesnę EQY, be to, jame anksčiau pasireiškia spektre matoma sustiprinta savaiminė spinduliuotė (ties  $58.4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , ly-



8 pav. Laike suintegruotų PL spektrų kitimas nuo didėjančio žadinimo tankio  $I_0$  lazerio impulsais ( $\lambda_{exc}=485\text{nm}$ ,  $\Delta t=200\text{fs}$ ,  $f=10\text{kHz}$ ) dviems kvazi-2D perovskitų stochiometrijų tipams: (a) mažai  $s$  ( $= 4$ ), (b) didesnei  $s$  ( $= 8$ ).

ginant su nepasyvuoto  $I_{thresh} = 65.1\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ). Taip veikiausiai atsitiko dėl mažesnės nespindulinių procesų bei sklaidos įtakos sluoksniuose pradedančiam besistiprinti fotonų srautui atlikus dalies sluoksnio defektų deaktivavimą. Žinoma, akyliau žvelgiant į grafiką, atrodo, jog egzistuoja 2 slenksčiai, tiesa, tik vienas jų pastebimas PL spektre kaip papildoma siaura juosta (pavyzdys 8 pav. (b)), kadangi liuminescencijos signalo surinkimo geometrija yra statmena bandinio plokštumai. Nors pirmas stiprinimo realizavimas fotonų srautui pagal sluoksnio plokštumą pasireiškia ties  $\sim 4\text{-}5\mu\text{J}/\text{cm}^2$  nagrinėjamiems sluoksniams (dėl ilgesnio stiprinimo kelio), antrasis įvyksta ties aukštesne  $I_0$  verte (stiprinimo kelias - per bandinio storį, statmenas plokštumai).



9 pav. Kvazi-dvimačių perovskitų serijos kvantinio našumo priklausomybės nuo žadinimo tankio ( $PLQY(I_0)$ ). Lazerių impulsų pakartojimo dažnis  $f=10\text{kHz}$ .

Palyginus kinetinių lygčių (11), (12) nepusiausvyrų elektronų bei fotonų tankiams modeliavimo parametrus tarp dviejų bandinių (2 lentelė), atrodo, jog su TOPO pasyvuotas perovskito sluoksnis pasižymi  $\sim 20\%$  didesne spinduline rekombinacijos sparta  $B$ ,  $\sim 60\%$  žemesniu Auger ko-



eficientu  $C$ . Tiesa, nepasyvuotam bandiniui gaunama iš pažiūros ~2 kartus didesnė stiprinimo koeficiento amplitudės  $\beta_0^*$  vertė. Vis dėlto, didesni sklaidos/fotonų sugerties nuostoliai bei aukštesnė Auger nespindulinių procesų tikimybė nustelbia šį potencialų EQY pakylimą nepasyvuotam bandiniui.

2 lentelė. Tirtų  $\text{PEA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskitų sluoksnių išorinio kvantinio našumo (EQE) liuksintensyvinių charakteristikų modeliavimo pagal (8)-(12) lygtis tinkamiausi rasti parametrai.

Bandinys	$A, 10^4 \cdot \text{s}^{-1}$	$B, 10^{-10} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^3$	$C, 10^{-26} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^6$	$\beta_0^*, 10^3 \cdot \text{cm}^{-1} \text{eV}^{-3/2}$	$\alpha_{cav}, \text{cm}^{-1}$
Pasyv.	$3.6 \pm 0.2$	$2.6 \pm 0.2$	$1.1 \pm 0.06$	$2.4 \pm 0.1$	$6.0 \pm 1.0$
Nepas.	$3.6 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.09$	$5.2 \pm 0.2$	$8.0 \pm 1.5$

## 2.5 Būdingos perovskitinių šviestukų elektrinės bei liuminescencijos charakteristikos

Šiam darbui aktualu, kokiomis charakteristikomis pasižymi straipsniuose publikuoti pusiau organiniai šviestukai su perovskito aktyviuoju sluoksniu.

Tipinis organinio šviestuko (OLED) charakteristikų pavyzdys parodytas 10 pav. Įprastoms OLED struktūroms srovės priklausomybė nuo įtampos (10 pav. (a)) iš pirmo žvilgsnio labai artima neorganinių diodų voltamperinėms charakteristikoms (VACH): įtampai  $U$  esant mažesnei, nei aktyviojo sluoksnio draustinis tarpas, diodas praktiškai nepraleidžia srovės; vėliau, pasiekus  $U = E_g/e$ , diodu tekanti srovė  $j$  pastebimai (tačiau ne eksponentiškai) išauga.

Konkretus srovės augimo nuo įtampos sąryšis atpažįstamas logaritmuotame VACH variante (kaip pasielgta 10 pav. (b)). Šiuo atveju duomenų srities taškus apibūdinančios tiesės polinkis atitinka priklausomybės  $j \propto U^m$  laipsnį. Pirma sritis ties mažiausiomis įtampomis vadinama omine ( $j \propto U$ ,  $m = 1$ ) [38], kurioje srovės tankį bei įtampą sieja  $L$  ilgio terpės elektrinis laidumas  $\sigma$ , kol kas dar įtakojamas nepakitusių gaudyklių ar sklaidos defektų parametru:

$$j = \frac{\sigma}{L} U. \quad (14)$$

Antrojoje srityje srovę riboja erdvinio krūvio tankis (dėl seklių lygmenų defektų) injekuojamame (-iuose) sluoksniuose. Priklausomybę galima išvesti naudojantis Poisson'o, judrio bei diferencialine Ohm'o lygtimis, laikant, jog pridėta įtampa  $U$  tarp erdvinio krūvio srities galų palaikoma pastovi

ir galiausiai integruojant erdvinio krūvio pasiskirstymo srityje:

$$\frac{dE}{dz} = \frac{e\rho_{st}}{\epsilon\epsilon_0} \rightarrow \rho_{st} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{e} \frac{dE}{dz}, \quad (15)$$

$$\frac{d\phi}{dz} = -E(z), \quad E(z=0) = 0, \quad (16)$$

$$j = \sigma E = e\rho_{st}\mu E = e\mu \frac{\epsilon\epsilon_0}{e} E \frac{dE}{dz} \rightarrow \quad (17)$$

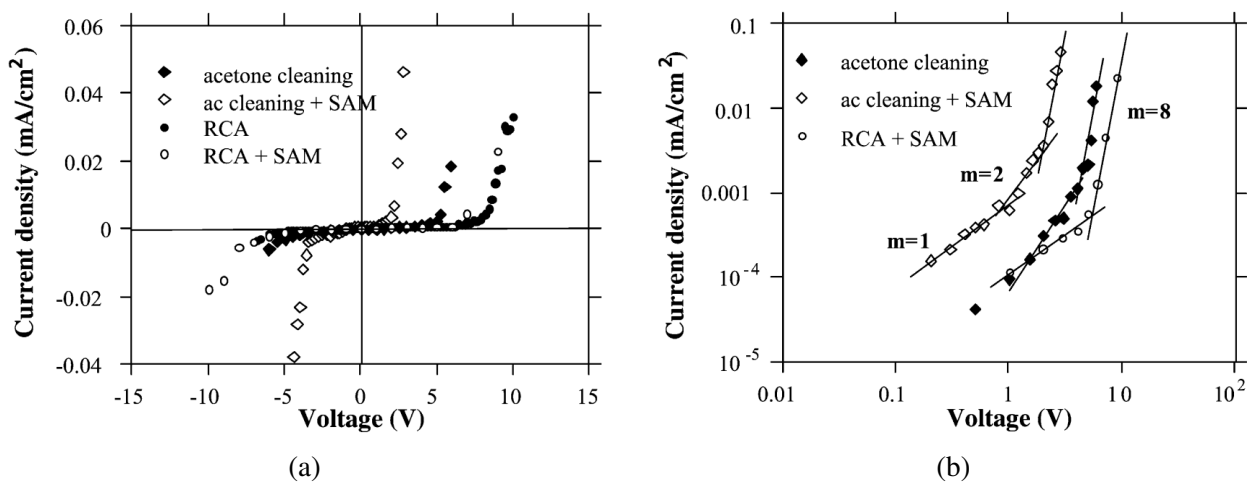
$$jz = \mu\epsilon\epsilon_0 \int_0^z E \frac{dE}{dz_1} dz_1 = \frac{\mu\epsilon\epsilon_0}{2} E^2 \rightarrow \quad (18)$$

$$E(z) = \left( \frac{2jz}{\mu\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2} \Big| \int_0^L \dots dz \rightarrow \quad (19)$$

$$\phi(0) - \phi(L) = U = \frac{2}{3} \left( \frac{2\bar{j}}{\mu\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2} L^{3/2}, \quad (20)$$

$$\bar{j} = \frac{9\mu\epsilon\epsilon_0}{8L^3} U^2. \quad (21)$$

Matome, kad priklausomybės laipsnis  $m = 2$ . Laipsnis ties aukšta įtampa gali būti ir didesnis, jeigu išorinis elektrinis laukas pajėgus jonizuoti priemaišose esančius krūvininkus. Reikia atkreipti dėmesį į ir stiprią erdvinio krūvio ribotos srovės priklausomybę nuo srities/sluoksnio storio  $L$ :  $\bar{j} \propto L^{-3}$ . Dėl šios priežasties sluoksniai prietaisuose daromi ploni ( $< 100$  nm).

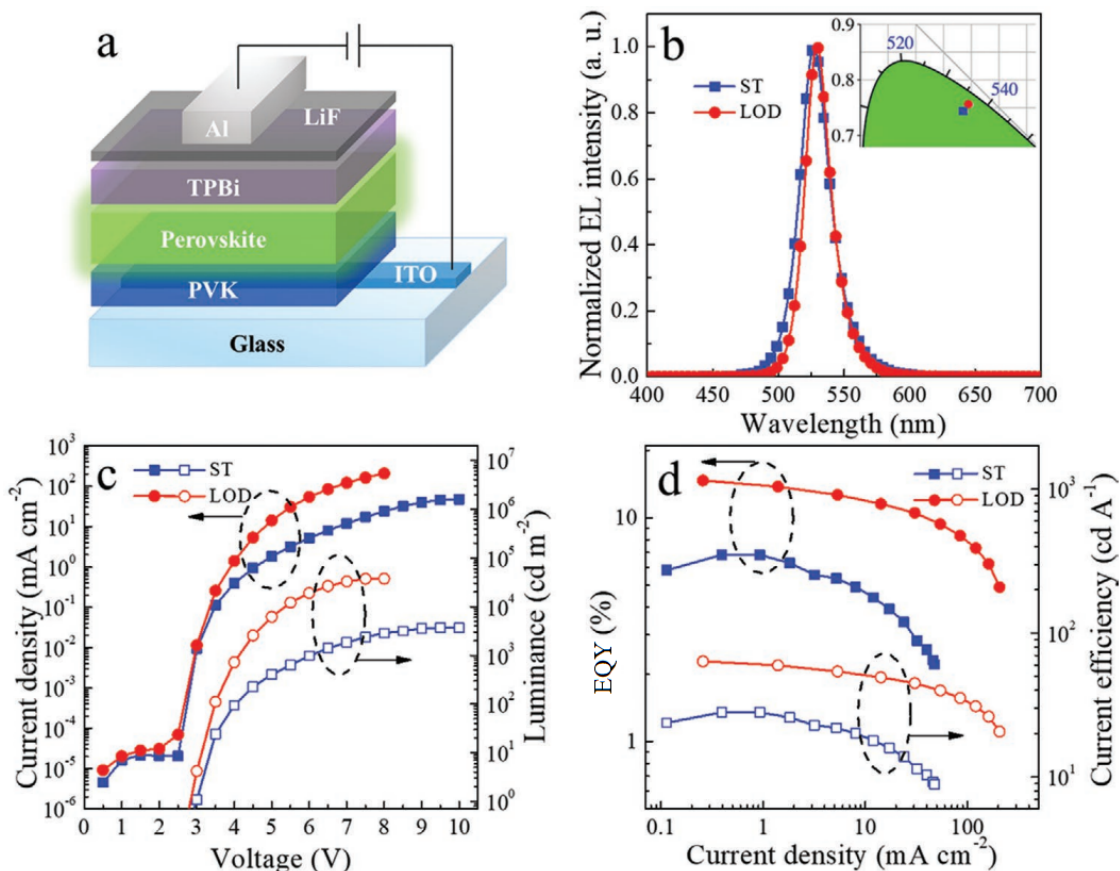


10 pav. Analogiškų organinių švietukų voltamperinės charakteristikos (VACH) (a) bei logaritminis grafiko variantas (b), pailiustruojantis skirtingus srovės tankio  $j$  priklausomybės nuo įtampos  $U$  (injekcijos) režimus (pagal [39])

Trečioje 10 pav. (b) srityje, srovė auga dar sparčiau ( $j \propto U^8$ ,  $m = 8$ ), kadangi injektuojami krūvininkai dėl savo didelio tankio ima užpildyti gaudyklinius defektus švietuko sluoksniuose [38]. Tiesa, ši sritis sunkiai matematiškai aprašoma ir dažniausiai nusakoma pagal pamatuotą empirinį modelį.

Susipažinus su perovskitų prietaisams analogiškais organinių švietukų elektrinėmis charakteristikomis, pereinama prie sekančio svarbaus pavyzdžio - kvazi-dvimačių perovskitų švietukų VACH bei luminescencijos kreivių (11 pav., pagal [34]). Skirtumai tarp bandinių - anksčiau minėtas skirtingas perovskito pirmtako tirpalo paruošimo metodas, turintis įtakos tirpale esančio pirmtako

stechiometrijai (LOD turės tam tikrą stambių org. katijonų perteklių, verčiantį susiformuoti daugiau mažo matiškumo n fazių). Elektroluminescencijos spektrų smailių padėtys 11 pav. (b) ( $\sim 530$  nm = 2.4 eV) turėtų atitikti šviestuko įsijungimo įtampą, kuri pusiau logaritminiame VACH grafike žymi slenkstį (t.y., polinkio statėjimą).



11 pav. Invertuotos struktūros (a) perovskitinio šviestukų (PeLED), su aktyviaisiais sluoksniais iš skirtingų pirmtakų tirpalų (ST ir LOD), charakterizavimas: (b) elektroluminescencijos spektrai su spalvinėmis koordinatėmis įterptiniame grafike, (c) VACH bei PeLED pikselių išspindžio priklausomybės nuo įtampos, (d) išorinio kvantinio našumo (EQE) bei srovės našumo priklausomybės nuo srovės tankio (pagal [34]).

Galima nesunkiai pastebėti, jog net ir panašios sudėties perovskitų šviestukų prietaisai skiriasi savo elektriniais ir išspindžio parametrais. Kalbant konkrečiai - LOD vėliau nei ST iš gaudyklių pildymo būsenos pereina į erdvinio krūvio ribotos srovės injekcijos režimą. Tai pailiustruoja teiginį, jog perovskitai gana jautrūs technologinėms paruošimo sąlygoms. LOD vyravimas dar aiškiau matyti išorinio kvantinio našumo priklausomybėje nuo pridėtinės diodo įtampos 11 pav. (d). Stambių org. katijonų pertekliumi pasižymintis šviestukas  $\sim 2$  kartus savo EQY verte lenkia iš 3D bei 2D perovskitų pirmtakų stochiometrinio mišinio gaminto aktyviojo sluoksnio variantą.

## 3 Metodika

### 3.1 Kvazi-2D perovskitų sluoksnių paruošimas

Liejimo ant besisukančio padėklo būdu išgaunami kvazi-dvimačių (kvazi-2D) perovskitų sluoksniai gaminti "MBraun" inertinėje azoto pagrindo dujų aplinkoje (spintoje su rankovėmis, angl. *glove-box*), naudojant aukšto grynumo dehidratuotus reagentus.

Pirmtakų tirpalai pradedami ruošti švairiuose buteliukuose bendrai vieną po kito pasveriant atitinkamus kiekius halidinių druskų, šiuo atveju švino (II) bromido ( $\text{PbBr}_2$ ), formamidinio bromido ( $((\text{CH}(\text{NH}_2)_2)^+\text{Br}^-$  arba  $\text{FABr}$ ) bei n-butilamonio bromido ( $((\text{C}_4\text{H}_9\text{N})^+\text{Br}^-$  arba  $\text{BABr}$ ). Druskų kiekių molinis santykis (2:s:(s-1)) buvo parenkamas pagal norimo gauti  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskito vidutinį matiškumą  $\langle n \rangle = s$ , toliau dar vadinamą stechiometrija arba stechiometriniu santykiu.

Tirpinio medžiagos toliau užpildtos poliniu tirpikliu (dimetilsulfoksidu (DMSO) arba lygių dalių tetrahidrofurano (THF) ir DMSO mišiniu) bei išmaišytos sparčiai teliuskuojant užsuktą indą. Priklausomai nuo norimos gauti pirmtako koncentracijos  $c_{precursor}$ , maišyta nuo 1 iki 5 min. Skirtumai tarp tirpiklių: DMSO geriau tirpina perovskitą sudarančias druskas, tačiau lėtai garuoja, kas netinka sparčiai kristalizacijai liejant tirpalą ant besisukančio padėklo; iš kitos pusės, THF garuoja sparčiai, tik jame perovskitas tirpsta prastai. Sumaišius tirpiklius, mažesnėms pirmtako koncentracijoms turėtų būti sudaromas tinkamas liejimui tirpalas, leidžiantis greitai susidaryti perovskito plonam sluoksniui. Pasirinktiems  $c_{precursor} = 0.1$  M bandiniams būtent taip ir padaryta.

Ultragarsinėje vonelėje su muilu, distiliuotu vandeniu plauti padėklams skirti  $\text{SiO}_2$  stiklai papildomai apipilti acetonu, izopropanoliu bei galiausiai distiliuotu vandeniu išvardyta eilės tvarka, tarp plovimo žingsnių nupūčiant suslėgtu azotu. Po to padėklai nuvalyti ozono generuojančiame įrenginyje (pasitelkiant UV lempas). Sekančiu veiksmu švarūs stiklai perkelti į azotu užpildytą spintą su rankovėmis, kur ant jų buvo išlieti perovskitų pirmtakų tirpalai. Liejimo žingsniai: pirmausia padėklai 10 s sukuti 1 kRPM sparta, per šį laiką išliejant parinktą tūrį  $V_{precursor}$  perovskito pirmtako tirpalo; antruoju etapu (trukmė - 40 s) sukimosi greitis padidintas iki  $\omega_{spin}$  (= 2.0, 2.5, 3.0 kRPM), siekiant besikristalizuojančio perovskito storį padaryti labiau tolygų per padėklo plotą.

Papildomai, liuminescuojančio sluoksnio kristalizavimąsi papildomai galima paspartinti ant ką tik išlieto pirmtako tirpalo užlašinant skysčio, kuriame perovskitas netirpus (šiam darbe pasirinktas chlorobenzenas,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ). Dozavimo tūris žymimas  $V_{\text{Cl-benzene}}$ , lašinama praėjus 3-5 s nuo sukimosi 1 kRPM sparta pradžios. Taip pakoregavus tirpalo sudėtį, net ir sukant padėklą dideliu greičiu ir dėl to taškantis pirmtako tirpalui galutinai turėtų susiformuoti medžiagos sluoksnis su didesniu storiu.

Konkretus technologinių gamybos parametrų sąrašas gamintiems bandiniams pateiktas 3 lentelėje. Paminėtina, jog iš didesnės  $c_{precursor}$  vertės pirmtakų tirpalų testinius sluoksnius nuspręsta lieti ties  $\omega_{spin} = 4.0$  kRPM. Šitai siekta priartėti prie sąlygų, praktikoje tikusių perovskito sluoksnio užliejimui kuriant šviestuko prototipus (žr. 3.2 skyrelį).

Pasibaigus sukimuisi, bandiniai nedelsiant padėti ant  $100^\circ\text{C}$  temperatūros kaitinimo plytelės ir atkaitinti 6 min.

3 lentelė. Kvazi-dvimačių  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskitų sluoksnių technologinių gamybos sąlygų sąrašas.

$s$	$c_{precursor}$ (M)	$V_{precursor}$ ( $\mu\text{l}$ )	$\omega_{spin}$ (kRPM)	$V_{Cl-benzene}$ ( $\mu\text{l}$ )
3	0.025	20	2.0	-
			2.5	-
			3.0	-
3	0.1	80	4.0	-
3	0.4	20	4.0	80
4	0.025	20	4.0	160
			2.0	-
...				

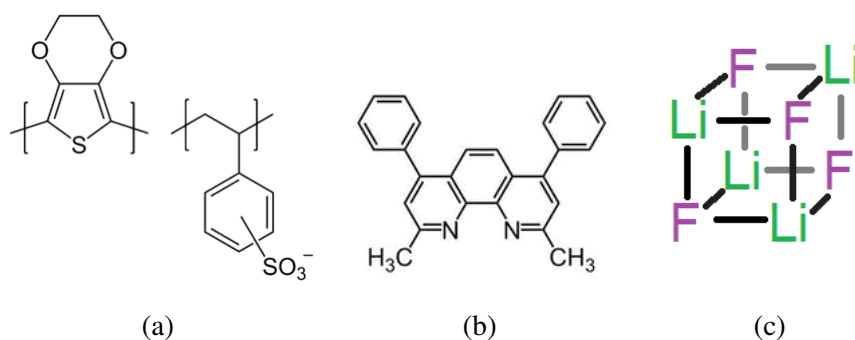
### 3.2 Perovskitinio šviestuko gamybos etapai

Šiame darbe charakterizuojamų perovskitinių šviesą spinduliuojančių diodų sluoksniai gaminti dviem - liejimo bei terminio garinimo - metodais. Proceso pradžioje pasitelkti jau paruošti švarūs kvarciniai padėklai su užgarintais skaidriais indžio alavo oksido (ITO) 100 nm storio anodais. Ant elektrodo pusės atsukto padėklo pirmiausia lietas skylių injekcijos/pernašos sluoksnis. Tuo tikslu naudota iš anksto paruošta fullereno tipo molekulių poli(3,4-etilendioksitiofeno) polistireno sulfonato (PEDOT:PSS) emulsija dejonizuotame vandenyje (santykis 8:1), prieš naudojimą išmaišyta ultragarsinėje vonelėje  $\geq 10$  min. 200  $\mu\text{l}$  emulsijos išlieta ant 5 kRPM sparta besisukančio padėklo, po to sėkė susidariusio 30-50 nm storio sluoksnio džiovinimas: 1 min ant 160°C temperatūros kaitlentės, vėliau 30 min ties  $\sim 20^\circ\text{C}$ . Iki šio žingsnio oro aplinkoje ruošti kvarco padėklo/ITO/PEDOT:PSS bandiniai įnešti į "MBraun" inertinę aplinką, ir palikti dehidratuoti 1-2 val.

Antru etapu pagal analogišką 3.1 skyreliui būdą ant PEDOT:PSS paviršiaus išlietas kvazi-2D  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskito sluoksnis (storis  $\sim 50$ -100 nm, liejimo parametrai skirtingiems gamintiems variantams - 4 lentelėje). Pastebėta, jog dėl pasikeitusios paviršiaus/besiformuojančio perovskito sąveikos, lyginant su paprastu stikliniu padėklu, tirpinio kristalizaciją bei tolygesnį pasiskirstymą ant padėklo ploto gerina tirpiklio (DMSO) sumašymas su sparčiai garuojančiu THF (santykiu 1:1 arba 1:2). Ši metodika pasitelkta gaminant  $c_{precursor} = 0.1$  M pirmtakus. Kita vertus, dėl prasto perovskito tirpumo THF, didesnės  $c_{precursor} = 0.4$  M pirmtakų tirpalų ruošimui kaip tirpiklis naudotas vien DMSO. Visgi, liejimo ant besisukančio padėklo metu ant 0.4 M koncentracijos tirpalo reikėjo papildomai užlašinti  $V_{Cl-benzene}$  chlorobenzeno tūrį, vėlei norint vienodai paskirstyti pirmtaką per padėklo plotą ir paspartinti kristalizaciją.

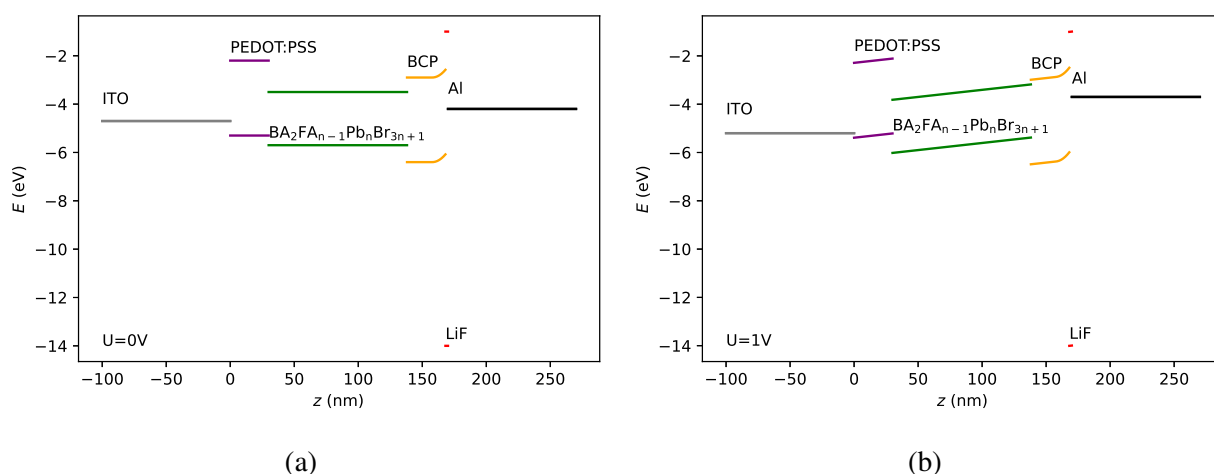
4 lentelė. Kvazi-2D  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskitų sluoksnių, skirtų šviestuko prototipų gamybai, technologiniai liejimo parametrai.

$c_{precursor}$ (M)	$V_{precursor}$ ( $\mu\text{l}$ )	$\omega_{spin}$ (kRPM)	$V_{Cl-benzene}$ ( $\mu\text{l}$ )
0.1	80	4.0	-
0.4	20	4.0	80
		4.0	160



12 pav. Perovskitinio švietuko neaktyviųjų sluoksnių gamybai naudotų medžiagų struktūrinės formulės: (a) poli(3,4-etilendioksitiofeno) polistireno sulfonatas (PEDOT:PSS), (b) batokuproinas (BCP), (c) ličio fluoridas (LiF).

Po atkaitinimo ir bent 30 min džiovinimo žingsnių pereita prie terminio garinimo įrenginio, kuriame perovskito sluoksniu žemyn orientuoti bandiniai sutalpinti už raidės "L" profilio garinimo kaukės. Į tiglio bei valtėlės formos talpyklas sudėti nedideli garinimui tinkami kiekiai batokuproino (BCP) molekulių (naudojamų kaip elektronų pernašos medžiaga) bei ličio fluorida (LiF, atlieka elektronų barjero paskirtį) aukšto grynumo miltelių. Esama tvarka išvardytos medžiagos tokia pat seka užkaitintos ir  $<1 \text{ \AA/s}$  sparta užgarintos ant gaminamų švietukų, pritvirtintų prie suktis paleistos plokštės, taip susidarant atitinkamai 30 nm bei 2 nm storio sluoksniams. Prieš paskutinį garinimo etapą vienas iš šaltinių (tiglis) pakeistas analogiška talpa aliuminiui (Al), kartu įdedant reikiamą kiekį Al vielos. Paskutinį kartą įjungus kaitinimo elementą, išlydyta bei išgarinta visa įdėto šaltinio masė, ant švietukų nusėdant  $\geq 100 \text{ nm}$  storio veidrodiniams Al katodams.

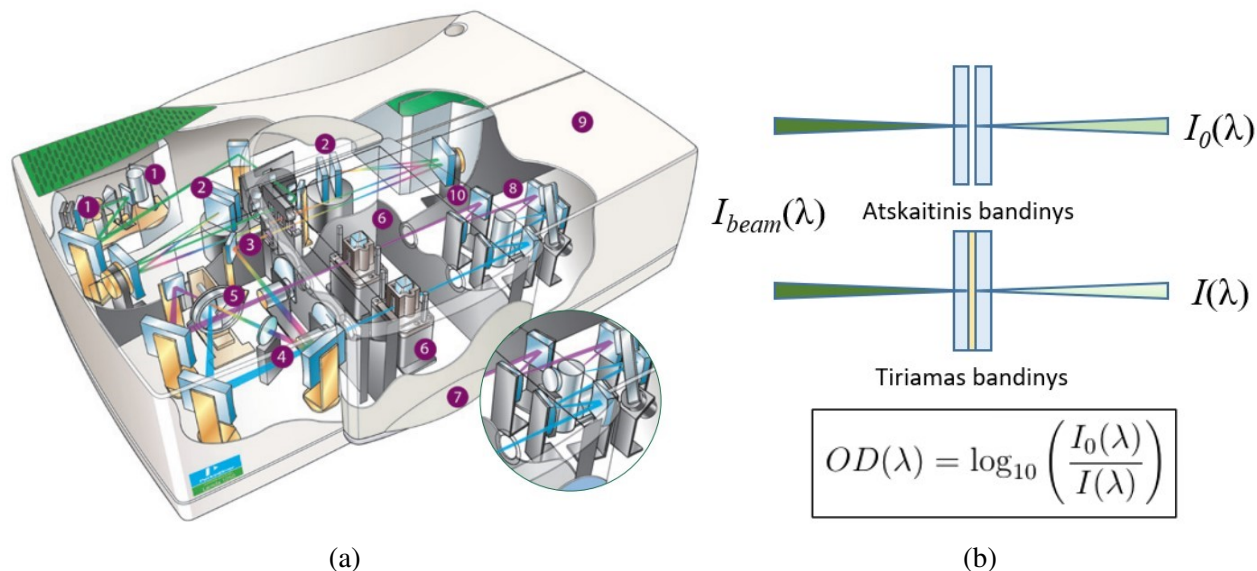


13 pav. Numatyta pagaminto PeLED prietaiso sluoksnių energijos lygmenų diagrama: (a) nesant pridėtinio lauko, (b)  $U = 1 \text{ V}$  prijungtai įtampai.

Galiausiai, kiekvienas iš terminio garintuvo išimtas perovskitinio švietukas buvo enkapsuliuotas: padėklo perimetras išteptas epoksidiniais klijais ir iš viršaus užspaustas pliku švairiu kvarciniu stikliuku.

### 3.3 Tiesinė sugertis

Pirmasis iš metodų – stacionari sugertis – leidžia pažvelgti į juostinį krūvininkų pasiskirstymą, įvertinti draustinį tarpą. Stacionarioji sugertis kambario temperatūroje pamatuota su "Perkin Elmer®" spektrometru "Lambda 950" (vidinio pjūvio schema 14 pav.).



14 pav. (a) "Lambda 950" stacionariosios sugerties spektrometro vidinė schema (pagal PerkinElmer®). (b) Sugerties matavimo su atraminiu bandiniu principinė schema.

Naudoti du spinduliuotės šaltiniai (1): deuterio bei volframo halogeninė lempos, skirtos matavimams atitinkamai ultravioletinėje (UV) bei infraraudonojoje (IR) ir regimojoje (VIS) spektrinėse srityse. Spinduliuotės šaltinių pakeitimas atliekamas pasukant tarp jų esantį veidrodį, kad iš vieno šaltinio išeinantis spindulys būtų atspindimas į šalį, tuo tarpu norimo šaltinio spinduliuotė – atspindima tolimesnio optinio kelio link. Tai padaroma automatiškai, kol sukasi monochromatoriai. Toliau spinduliuotė sklinda pro du monochromatorius (2), kurie išskiria itin monochromatinį spektro ruožą iš šaltinio spinduliuotės dėka sukamų gardelių sistemų (po vieną UV/VIS ir IR sritims), suderintų su optiniais besisukančiais filtrais.

Vėliau spindulys patenka į toroidinį veidrodį bei į segmentinio veidrodžio sistemą (5). Jai sukantis, spinduliuotės kelyje vienas po kito patenka veidrodinis, langelio arba du juodi segmentai. Pro langelio atkarpą krentanti spinduliuotė sukuria atraminį pluoštą. Veidrodinė atkarpa spinduliuotę link tiriamo bandinio. Juodi segmentai užstoja spinduliuotei kelią iki jutiklio, kad šis atsistatytų po neveikos trukmės. Pro bandinį praėjusi spinduliuotė galiausiai serija veidrodžių nukreipiama į jutiklį. Jo vaidmenį atlieka PbS fotodaugintuvas, registruojantis signalą UV/VIS/IR (175-3300 nm) spektro ruože.

Matuojant bandinio sugertį (šiuo atveju – tarp dviejų stiklų enkapsuliuotus sluoksnius), bandinių skyriuje (7) atraminio bandinio vietoje (6) įstatoma pora suglaustų stiklo gabalėlių, savo storiais atitinkančių tiriamo bandinio stiklų storius. Bandinio plokštuma statmena ateinančiai kolimuotai spinduliuotei. Pro atraminį bandinį praėjusios bangos ilgio  $\lambda$  šviesos intensyvumas  $I_0(\lambda)$ , tuo tarpu

pro tiriamą bandinį atitinkamai  $I(\lambda)$ . Tokiu atveju, pagal tiesinės sugerties dėsnį [40]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\ln(10)OD(\lambda)), \quad OD(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)d}{\ln(10)}. \quad (22)$$

čia  $OD(\lambda) = \alpha(\lambda)d$  – optinis tankis, pateikiamas sugerties spektruose, lygus bandinio storio  $d$  bei sugerties koeficiento  $\alpha(\lambda)$  sandaugai. Kadangi OD atitinka praėjusios šviesos intensyvumų santykio logaritmą, reikia atsižvelgti, kad pasitaikantys triukšmai gali iškreipti mažą signalą I. Todėl apsiribojama OD ~ 4 vertėmis (spektrometras patikimai išmatuoja santykį  $I/I_0 \sim 10^{-4}$ ).

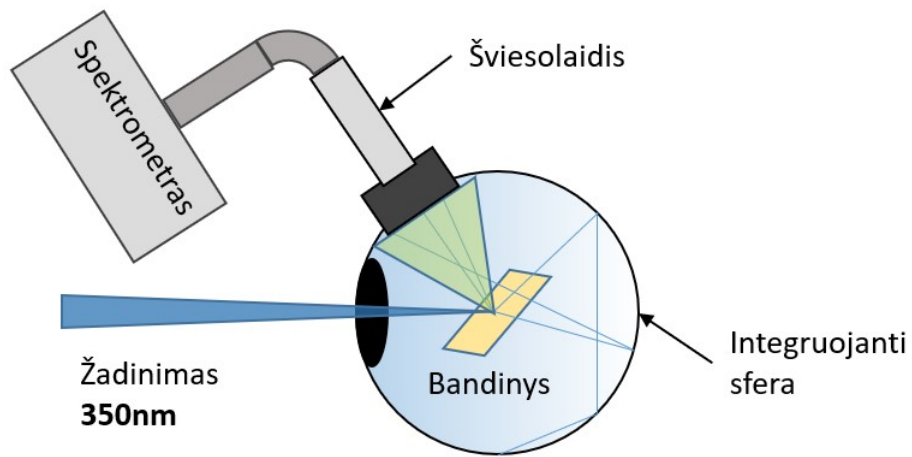
### 3.4 Fotoluminescencijos kvantinės išeigos (PLQY) ties mažu žadinimo intensyvumu įvertinimas

Pagal apibrėžimą, medžiagos kvantinė išeiga fotoluminescencijos (PL) metu (ang. *photoluminescence quantum yield* - PLQY) – išspinduliuojamų fotonų skaičiaus santykis su sugertų fotonų skaičiumi. Kvantinis našumas yra svarbus medžiagos, prietaisus apibūdinantis parametras, leidžiantis iš grupės bandinių atrinkti tinkamiausius tolesniam vystymui. Nustačius spektrinius sugerties profilius, kvantiniam našumui matuoti kambario temperatūroje parenkama bandinio sugeriamo bangos ilgio žadinančioji spinduliuotė. Tyrimo metu tai realizuota iš pradžių pamatavus bandinių sugerties spektrus ir, atsižvelgiant į tai, jog perovskitų serijos sugerties kraštas nėra trumpesniame nei 500nm bangos ilgyje, panaudotas  $\lambda_{exc} = 420$  nm bangos ilgio lazerinis diodas, veikiantis nuostoviosios veikos režime (ang. *continuous wave* - CW). Spinduliuotės pluoštas veidrodžių pagalba nukreiptas pro lęšį į integruojančios sferos vidų, praeinant gradientinį veidrodį žadinimo galios paderinimui (eksperimento schema pateikta 15 pav.).

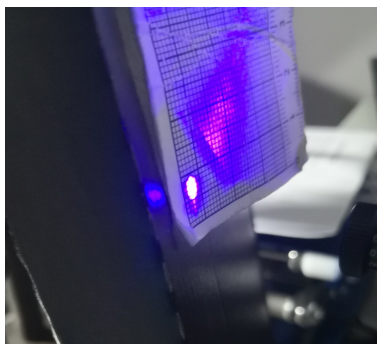
Sluoksniams žadinti naudoto lazerio šviesos pluošto apšvieta/galios intensyvumas  $I_0$  nustatytas padalinus suminę laikę suvidurkintą galią  $P = 135\mu\text{W}$ , registruotą terminiu detektoriumi, iš pluošto skerspjūvio ploto  $A$  ties bandinio plokštuma sferos viduryje. Žinant, kad spindulys fokusuojamas  $f = 10$  cm židinio nuotolio glaudžiamuoju lęšiu, esančiu  $d = 20$  cm nuotoliu nuo sferos centro, ir pamatavus pluošto skerspjūvį  $A_2 = 0.12\text{cm}^2$  sferos išorėje  $d_2 = 7.5$  cm atstumu nuo lęšio, nesunkiai galima rasti, kad  $A = \left(\frac{d-f}{f-d_2}\right)^2 A_2 = 4^2 \cdot 0.12 = 1.92\text{cm}^2$ . Gauta atitinkama  $I_0 = P/A = 70.3\mu\text{W}/\text{cm}^2$  vertė.

PLQY matavimo metu bandinys ir sfera sudaro tris skirtingas konfigurasijas. A konfigurasijoje liuminescuojantis bandinys neįdėtas, pasitenkinama atraminio bandiniu (šiuo atveju – švarus optinis stikliukas, esantis tokio pat storio, kaip ir bandinių stikliniai padėklai), todėl į detektorių per šviesolaidį atvestas šviesos spindulys atitiks atraminį žadinimo spektrą. B konfigurasijoje jau įdedamas tiriamas bandinys, tačiau šis pasukamas į šoną nuo tiesioginio žadinimo pluošto; tokiu būdu registruojama tik netiesioginė spinduliuotės sugertis bei šios sukurta fotoluminescencija. Sferos C konfigurasijoje bandinys atsukamas į žadinimo pluošto optinį kelią, taigi drauge stebima ir tiesioginė bandinio sugertis bei liuminescencija, ir B konfigurasijoje užregistruota netiesioginė sugertis su liuminescencija. Norint tinkamai įvertinti PLQY, tenka kompensuoti šiuos pašalinius atsispindėjusio/praėjusio/sklaidyto žadinimo spindulio sukeltus reiškinius. Jeigu  $L_X$  ir  $P_X$  – spektriškai integruoti atitinkamai žadinimo ir liuminescencijos intensyvumai, kur  $X = A, B, C$ ; paramet-

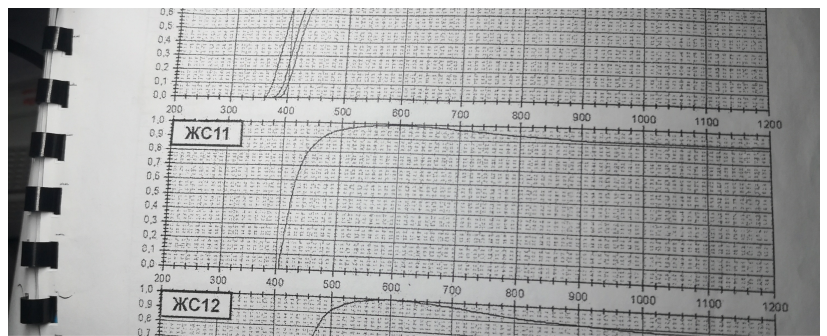




15 pav. Fotoluminescijos išėigos matavimo supaprastinta schema.



(a)



(b)

16 pav. (a) Žadinimui naudoto lazerio pluošto skerspjūvio nustatymas. (b) Priešais integruojančios sferos spektro surinkimo šviesolaidį pastatyto filtro pralaidumo spektras.

ras  $A = (1 - L_C/L_B)$  – santykinis sugerties daugiklis, o  $\eta$  – fotoluminescencijos kvantinė išėiga, tada suminis  $C$  atveju registruojamas intensyvumas lygus tiesioginės žadinimo sugerties bei netiesioginės sugerties ir šios sukurtos PL intensyvumų sumai:

$$L_C + P_C = A\eta L_A + (1 - A)(L_B + P_B) \quad \rightarrow \quad \eta = \frac{P_C - (1 - A)P_B}{AL_A}. \quad (23)$$

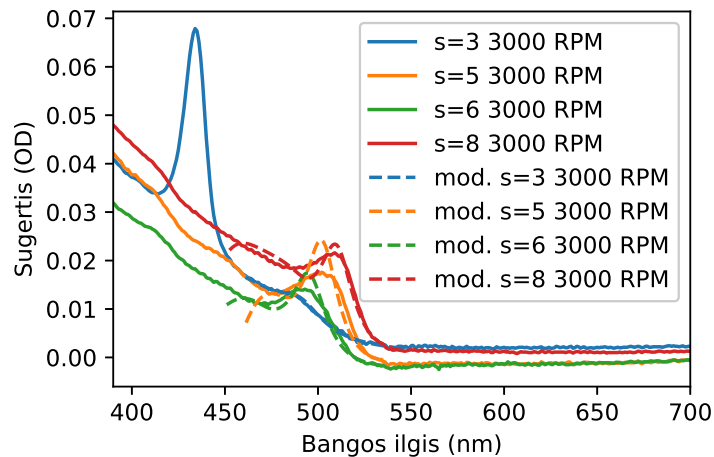
## 4 Rezultatai ir jų aptarimas

### 4.1 Perovskitų optiškai aktyvių fazių pokyčiai nuo stechiometrijos ( $s$ ) bei sluoksnių liejimo sąlygų

Kaip buvo parodyta ankstesnių šio darbo autoriaus grupės tyrimų [41], [35] metu, kvazi-dvimateis perovskitams egzistuoja optimalus pirmtako stechiometrijos  $s$  verčių ruožas, kuriame paruošti tirpalai gamybos liejimo iš tirpalo būdu suformuoja tinkamiausius liuminescencijai plonus sluoksnius.  $s$  negali būti per maža, kitaip susidaro stabilus, bet gana prastai emituojantis  $n = 1$  (2D) fazės perovskitas; antra vertus, per daug didinant  $s \rightarrow \infty$ , susiformuos našios spindulinės rekombinacijos, bet itin neilgamžiškas 3D sluoksnis. Pasirinkus tarpinės  $s$  variantą, sluoksniai turėtų demonstruoti pagerintą stabilumą, bet ir neprarasti spinduliuotės išeišgos, drauge pastumiant  $E_g$  bei liuminescencijos spektro padėtį aukštesnių energijų link. Dėl šios priežasties tyrimams bei šviestukų gamybai buvo išsirinktos keturios skirtingos  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  kvazi-2D perovskitų stechiometrijos:  $s = 3, 4.5/5, 6, 8$ .

Pirmoji matavimo rezultatų dalis paskirta  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskitų sluoksnių, tinkamų šviestuko kūrimui, bendrųjų optinių savybių įvertinimui. Tai atlikta eksperimentiškai nustatčius būsenų spektro, fotoluminescencijos spektro bei vidinės kvantinės išeišgos priklausomybes nuo perovskito pirmtako tirpalo paruošimo stechiometrijos ( $s$ ) bei sluoksnių liejimo sąlygų.

Analizė pradama parodant pirmų perovskitų sluoksnių ant stiklo padėklų (lietų vienoda sukimosi sparta  $\omega_{spin} = 3$  kRPM iš  $V_{precursor} = 20$   $\mu\text{l}$  tūrio  $c_{precursor} = 0.025\text{M}$  koncentracijos tirpalo DMSO) tiesinės sugerties spektrus (17 pav.).



17 pav. Sugerties palyginimas skirtingos gamybos stechiometrijos  $s$   $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskitų bandiniams. Liejimo parametrai:  $\omega_{spin} = 3$  kRPM,  $c_{precursor} = 25$  mM,  $V_{precursor} = 20$   $\mu\text{l}$ . Punktyrinės kreivės - sumodeliuoti sugerties kraštai naudojantis (13) išraiška.

Įdėmiau pažvelgus, mažėjant perovskito stechiometrijai  $s$  nuo 8 iki 3 grafikuose matoma tendencija didžiausio oscilatoriaus stiprio sugerties juostai slinkti į trumpesnio bangos ilgio sritį. Kitas pastebėjimas: viena eksitoninė sugerties smailė šalia sugerties krašto vyrauja didesnės  $s$  ( $= 6, 8$ ) bandiniuose; tuo tarpu  $s = 3$  ir  $s = 5$  sluoksnių spektruose galima išskirti bent dvi spektrines

būsenas, kurios priklauso skirtingo matiškumo ( $n$ ) kvazi-2D perovskitų fazėms. Pastarasis faktas susijęs su organinio atskyriklio katijono ( $BA^+$ ) polinkiu anksčiau formuoti mažo  $n$   $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$  fazę iš tirpalo besikristalizuojančiame perovskito sluoksnyje. Nualinus  $BA^+$  koncentraciją pirmtako, likę besitelkiantys jonai suformuoja aukštesnio  $n$  fazes, kuriomis galiausiai užsibaigia kvazi-2D perovskito sluoksnio formavimasis.

5 lentelė. Pirmų  $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$  perovskitų sluoksnių serijos sugerties spektrų 17 pav. (OD vienetais) modeliavimo pagal (13) formulę parametrai:  $E_g$  - draustinis tarpas,  $E_{ex}$  - laisvo eksitono ryšio energija,  $\Gamma$  - elektron-fononinės sąveikos išplitimas,  $b$  - laidumo/valentinės juostų neparaboliškumo parametras,  $\beta_0$  - eksitoninės smailės amplitudė, proporcinga osciliatoriaus stipriui,  $c$  bei  $\alpha_u$  - Urbach'o ilgabangės sugerties polinkis bei amplitudė.

$s$	$E_g$ , eV	$E_{ex}$ , meV	$\Gamma$ , meV	$b$ , eV	$\beta_0$ , OD · eV <sup>-3/2</sup>	$c$ , 10 <sup>-3</sup>	$\alpha_u$ , 10 <sup>-8</sup> · OD
3	2.59±0.04	62±5	50±5	10±1	0.159±0.025	126±5	2.6±1.1
4.5	2.54±0.03	71±3	35±1	10±1	0.59±0.03	26±1	23±1.2
6	2.58±0.05	85±2	39±2	10±1	0.32±0.02	160±14	0.2±0.09
8	2.49±0.02	61±3	33±1	10±1	0.59±0.04	144±6	0.30±0.16

Papildomai galima panagrinėti skirtingo padėklo sukimosi greičio  $\omega_{spin}$  gamybos metu įtaką tos pačios stochiometrijos  $s$  bandinių sugeriančioms būsenoms. Pažvelgus į atitinkamus grafikus 18 pav., aišku, jog ties didesniu  $\omega_{spin}$  lieti sluoksniai pasižymi menkesniu sugerties optiniu tankiu, lygiu ilginio sugerties koeficiento bei sluoksnio storio sandaugai ( $OD = \ln(10)\alpha z_{pe}$ ).

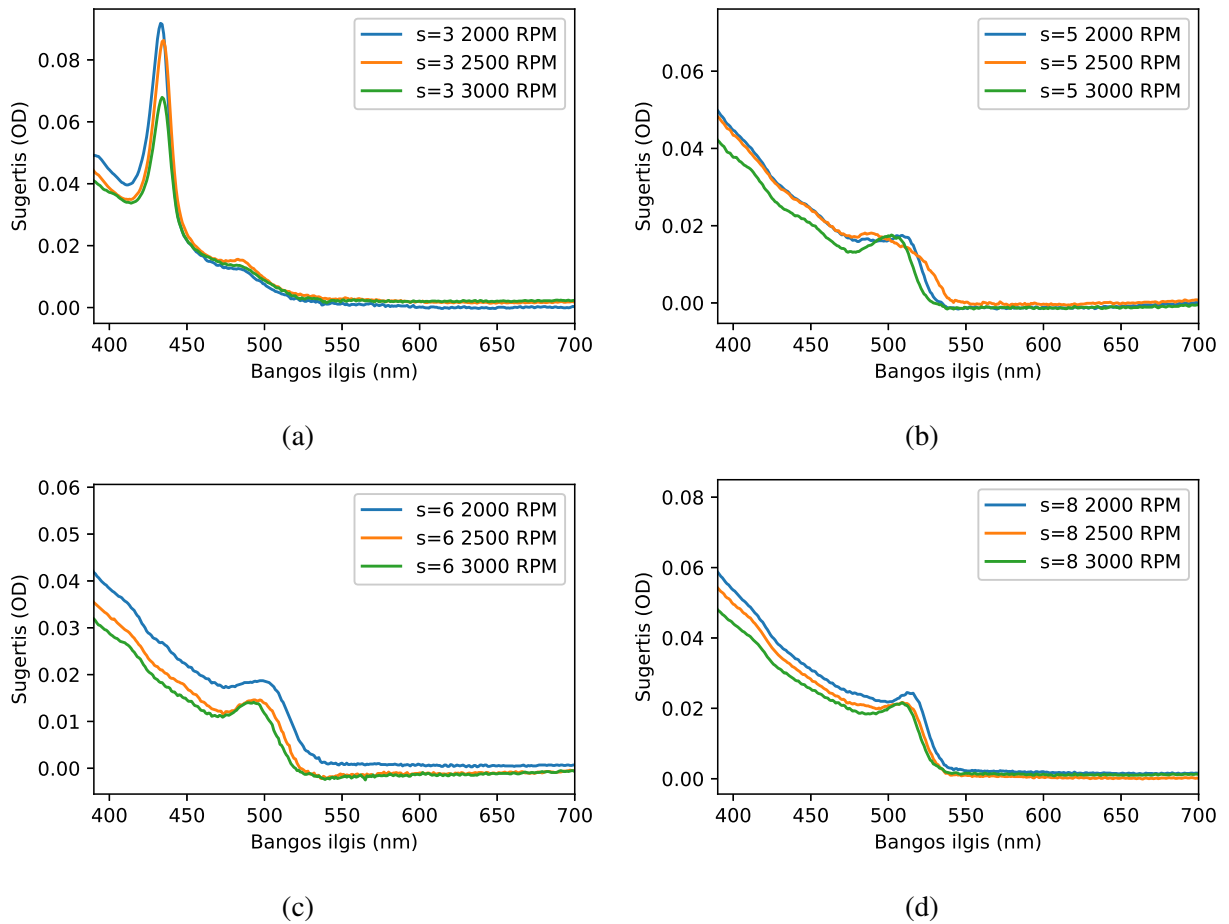
Akivaizdu, jog vidiniam medžiagos parametrai  $\alpha$  liekant pastoviam, OD gali mažėti tik dėl sluoksnio storio  $z_{pe}$  variacijos. Paskutinis teiginys stebinti neturėtų: didėjant padėklo sukimosi greičiui  $\omega_{spin}$  skysčio porciją dėl inercijos veikianti fiktyvi išcentrinė jėga nuotoliu  $r$  nuo sukimosi ašies auga kvadratiškai:

$$dF_{centrifugal}(r, \omega_{spin}) = dm \cdot r \omega_{spin}^2 = dr \cdot 2\pi \rho z_{pe}(r) r^2 \omega_{spin}^2. \quad (24)$$

Kadangi naudojamo tirpiklio paviršiaus įtempimas bei klampa nedideli, jų nepakanka išlaikyti tolimiausiems skysčio "žiedams" ant padėklo, taigi jie nuskrieja nuo padėklo. Šitokiu būdu iš likusio tirpalo tūrio susikristalizuoja mažesnio storio sluoksnis. Be minėtos tendencijos, žymių spektrinių pokyčių tos pačios stochiometrijos perovskitų bandinių nepastebima, išskyrus  $s = 5$ ,  $\omega_{spin} = 2.5$  kRPM atvejį, su didesne skirtingo matiškumo  $n$   $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$  fazių segregacija sluoksnio formavimosi metu.

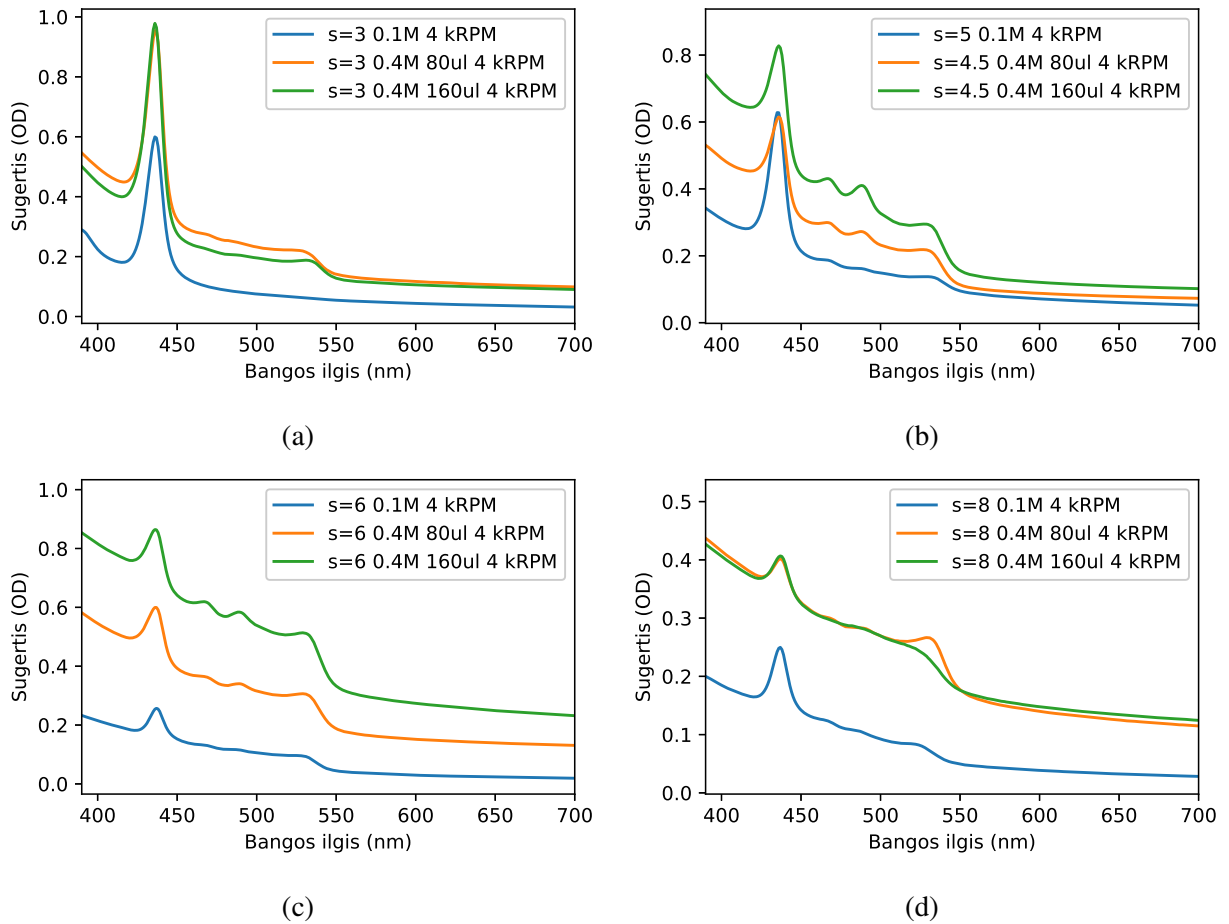
Suvokus perovskito sluoksnio formavimosi spartos svarbą liejimo iš tirpalo technologijai, dera pažvelgti į antros sluoksnių serijos, išlietus naudojant didesnę pirmtako koncentraciją  $c_{precursor} = 0.1, 0.4$  M, sugerties spektrus (19 pav.).

Vienas sistemingas pastebėjimas - didesnės  $c_{precursor}$  sluoksniai pasižymi didesniu sugerties tankiu, vadinasi ir didesniu storiu. Tai sako, kad spartesnė sluoksnio kristalizacija pasiekama išliejus pirmtaką ant sparčiai besisukančio padėklo. Kita vertus, antras pastebėjimas - gausnis vidutinio bei didesnio matiškumo  $n$  fazių eksitoninių sugerties juostų intensyvumas - reiškia, jog



18 pav. Sugerties tankio palyginimas įvairios stechiometrijos  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskitų sluoksniams, lietiems iš koncentracijos  $c_{\text{precursor}} = 25$  mM tirpalų ties skirtingais sukimosi greičiais  $\omega_{\text{spin}}$  [RPM]:  $s =$  (a) 3, (b) 5, (c) 6, (d) 8.

sluoksniams sparčiai besitelkiant iš tirpalo, mažo  $n$  kristalitai nebeturi tokios persvaros formuotis anksčiau už didelio  $n$  fazes dėl riboto tirpalo tūrio ir greito tirpiklio pašalinimo. Visgi šitaip susiformuojančiame kvazi-2D perovskite susidaro sąlygos sužadintų krūvininkų energijos pernašai iš didelės sąspaudos (aukštos energijos kristalitų būsenų) į žemos sąspaudos fazes; visuomet egzistuoja tikimybė, kad ši pernaša baigsis nespinduline sužadintimo rekombinacija (kristalitų paviršiuje arba po pagavos defekte). Galutinis rezultatas priklausys nuo sluoksnio susiformavimo kokybės. Ją pagerinti gali tolygesnis pirmatako tirpalo storio pasiskirstymas per padėklo plotą ir po to sekanti greita kristalizacija. Minėta situaciją bandyta realizuoti ant besisukančio padėklo besitelkiančio pirmatako užlašinus didesnę tūrį chlorobenzene:  $V_{\text{Cl-benzene}} = 160$   $\mu\text{l}$ . Lyginant su 80  $\mu\text{l}$  atveju, išmatuotas perovskito OD yra nemažesnis, o dviem stechiometrijoms -  $s = 4.5$  ir 6 - net didesnis. Iš pažiūros, didesnis chlorobenzene  $V_{\text{Cl-benzene}}$  tūris neturi neigiamo poveikio sugertyje matomų būsenų pasireiškimui; visgi, apie taip pagaminto sluoksnio tinkamumą emisijai galima sužinoti tik išmatavus fotoluminescencijos spektrus bei kvantinę išeią.

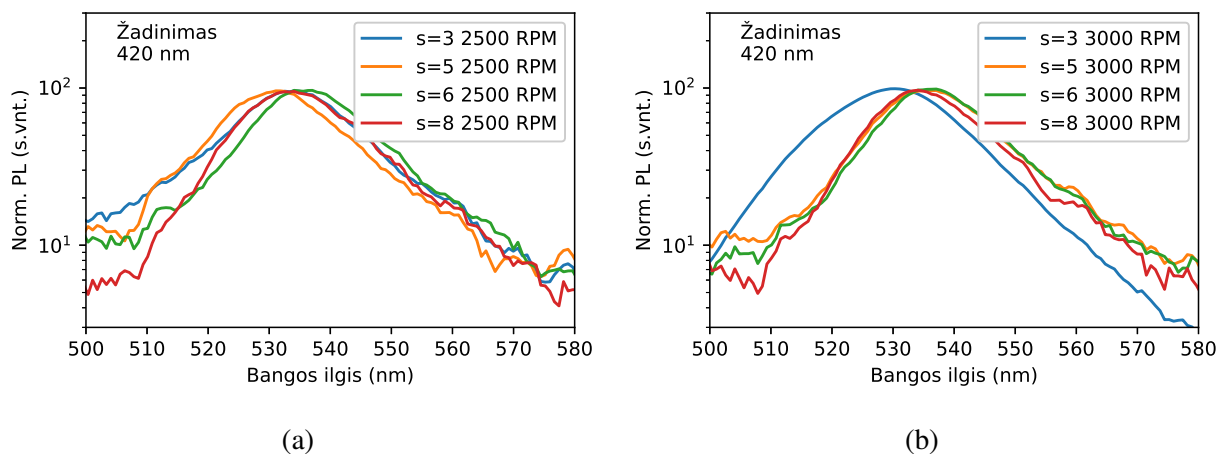


19 pav. Sugerties tankio palyginimas įvairios stochiometrijos  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskitų sluoksniams, lietiems ant  $\omega_{spin} = 4$  kRPM besisukančių stiklo padėklų, bet ties skirtingomis pirm-tako tirpalo koncentracijomis [M], o  $c_{precursor} = 0.4$  M atveju - su skirtingu užlašintu kristalizaciją spartinančio chlorobenzeno tūriu [ $\mu\text{l}$ ]:  $s =$  (a) 3, (b) 5/4.5, (c) 6, (d) 8.

## 4.2 Sluoksnių fotoluminescencijos spektrai, kvantinės išėigos bei optimalaus sukimosi greičio liejimo metu nustatymas

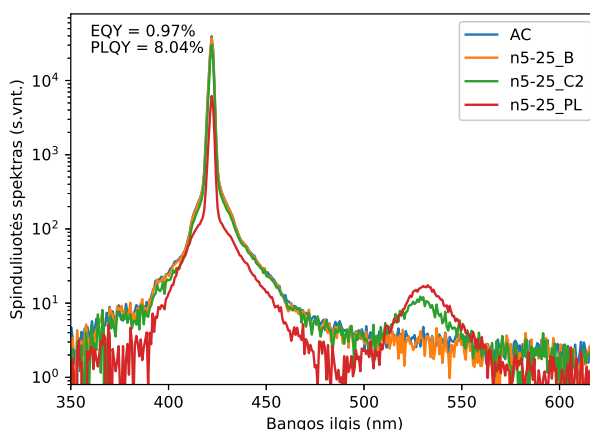
Pereinant prie liuminescencijos pagrindinių savybių apibūdinimo, 20 pav. pateikiami skirtingų  $s$  perovskitų sluoksnių fotoluminescencijos spektrai, pamatuoti žadinant su 420 nm lazeriniu diodu. Kaip galima pastebėti, mažesnės  $s$  bandiniuose PL juostos maksimumo padėtis yra ties trumpesniu bangos ilgiu. To buvo galima tikėtis dėl dažnesnio mažo matiškumo  $n$  kvazi-2D fazių sutinkamumo susikristalizavusiame perovskito sluoksnyje. Tiesa, PL spektro padėtį dažniausiai atitinka šuoliai iš žemiausios sužadintos juostos į pagrindinę (nesužadintą). Susiformavus didelio matiškumo  $n$  (mažos sąspraudos ir atitinkamai žemiausios sužadintos būsenos) fazėms, į jas dėl energijos pernašos nukaks didelė dalis sužadinių. Tad ir fotoluminescencijos juosta pagal savo spektrinę padėtį nebūtinai atitiks mažo matiškumo fazės proporcijas bandinyje, kaip matoma šiai stochiometrijų  $s$  imčiai.

Sekančiame etape, pasitelkiant fotoluminescencijos kvantinio našumo matavimo su integruojančia sfera metodiką, pamatuoti skaičiavimams reikalingi spektrai tirtiems technologiniams sluoksniams (pavyzdys vienam bandiniui -  $s = 5$ ,  $\omega_{spin} = 2.5$  kRPM,  $V_{precursor} = 20$   $\mu\text{l}$  - matomas 21 pav.).



20 pav. Fotoluminescencijos spektrų palyginimas skirtingos stechiometrijos  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  bandiniams, išlietiems padėklui besisukant spartomis: (a) 2.5 kRPM, (b) 3 kRPM. Žadinimas  $\lambda_{ex} = 420$  nm lazeriu.

Įvertintos kvantinės išėigos vertės sugrupuotos pagal sluoksnių paruošimo parametrus 6 lentelėje. Stebimi sistemingi PLQY pokyčiai tiek pagal pirmtakų stechiometriją, tiek pagal padėklo sukimosi spartą kRPM: didėjant  $s$ , mažėja vidutinė PLQY vertė, tuo tarpu keliant  $\omega_{spin}$  kvantinė išėiga linkusi augti, turbūt dėl susiformavusio sluoksnio vienalytiškumo ir mažesnio tarpkristalinių defektų kiekio.



21 pav. Išorinio fotoluminescencijos kvantinio našumo skaičiavimui naudotų spektrų pavyzdys  $s = 5$ ,  $\omega_{spin} = 2.5$  kRPM gamybos parametrų perovskito bandiniui.

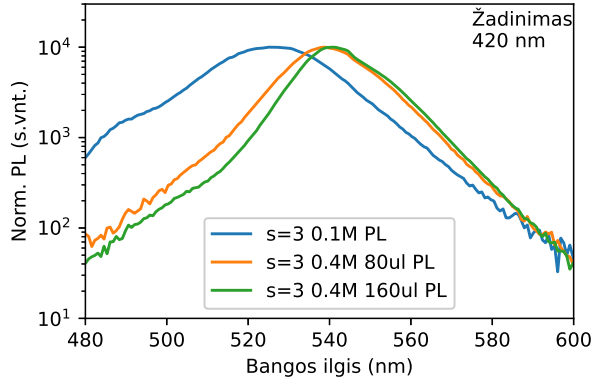
Turint omenyje sluoksnių, liėtų iš mažos koncentracijos tirpalo savybes, galima palyginti didesnių pirmtako koncentracijų ( $c_{precursor} = 0.1$  M bei 0.4 M) kvazi-2D perovskito sluoksnių ekvivalentius fotoluminescencijos spektrus, pamatuotus integruojančioje sferoje. Priežastis, kodėl buvo nuspręsta didinti pirmtako koncentraciją - dideli tirpalo tūrio nuostoliai liejimo ant besisukančio padėklo metu. Pradimai dar didesni liejant ne ant stiklo, o jau ant PEDOT:PSS sluoksnio (naudojamo šviestuko struktūroje). Esant didesnei tirpinio koncentracijai, kristalizacija iš garuojančio tirpalo spartėja, visgi svarbu nepamiršti įvertinti šių pasikeitusių sąlygų įtaką sluoksnio kokybei.

6 lentelė. Kvazi-2D  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskitų sluoksnių ( $c_{\text{precursor}} = 0.025 \text{ M}$ ,  $V_{\text{precursor}} = 20 \text{ } \mu\text{l}$ ) nustatytos fotoluminescencijos kvantinio našumo vertės, žadinant  $I_0 = 1.13 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$  lazeriu.

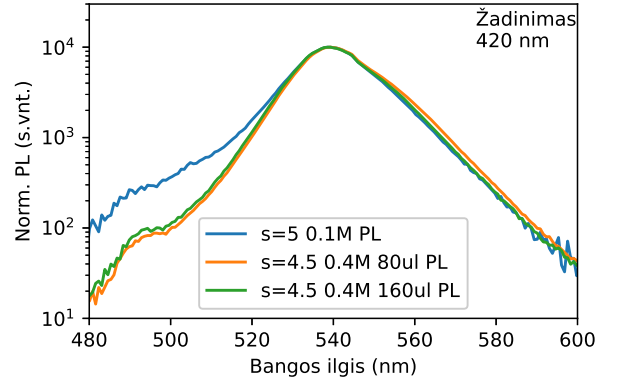
$s$	$\omega_{\text{spin}}$ , kRPM	PLQY, %
3	2.0	0.7
	2.5	0.8
	3.0	1.0
5	2.0	0.3
	2.5	1.0
	3.0	1.1
6	2.0	0.4
	2.5	0.8
	3.0	0.9
8	2.0	0.4
	2.5	0.6
	3.0	1.1

Atidėjus PL spektrus skirtingų  $s$  bandiniams pagal skirtingas liejimo koncentracijas 22 pav., iškart akivaizdu, jog sluoksnių, liėtų iš didesnės koncentracijos  $c_{\text{precursor}}$  pirmtako, fotoluminescencija labiau pasislinkusi į raudonąjį spektro ruožą. Vadinasi, didelio  $n$  fazių santykinė dalis  $c_{\text{precursor}} = 0.4 \text{ M}$  sluoksniuose - didesnė. Spartesnė kristalizacija palanki emisinio sluoksnio liejimui ant šviestuke esančio laidaus polimero sluoksnio, su kuriuo paviršinė sąveika besitelkiančiam perovskitui kiek mažesnė. Abu pastebėjimai dera su 19 pav. sugerties spektrų rezultatais. Iš kitos pusės, kristalizaciją greitinančio užlašinamo chlorobenzeno tūrio  $V_{\text{Cl-benzene}}$  įtaka neakivaizdi: 22 pav. (a), (c) truputį PL spektrai savo padėtimi tarp  $V_{\text{Cl-benzene}}$  80 ir 160  $\mu\text{l}$  praktiškai nesiskiria  $s = 3, 4.5, 6$  atvejais (22 pav. (a), (b), (c)); tuo tarpu  $s = 8$  pastebimas ryškesnis PL spektro poslinkis į žemų energijų sritį. Svarbu nepamiršti, kad nevysiškai homogenišku sluoksnių PL matavimai tarp vienos ir kitos bandinio sričių nebūtinai sutaps, tad toliau į spektrinių padėčių niuansus čia nesigilinama.

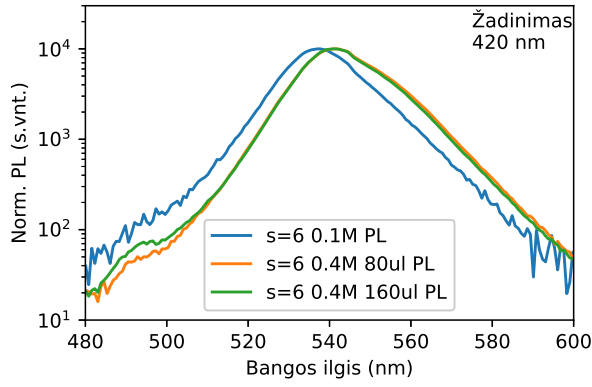
Toliau: 7 lentelėje pateikta antros imties perovskitų bandinių kvantinių našumų priklausomybė nuo technologinių sąlygų. Sprendžiant iš aukštų PLQY verčių  $s = 4.5, 6$ ,  $c_{\text{precursor}} = 0.4 \text{ M}$  atvejais, galima pagalvoti, jog minėtos stochiometrijos sluoksniai tinkamiausi būti šviestukų aktyviaisiais sluoksniais. Tuo labiau, užpylus didesnį chlorobenzeno tūrį  $V_{\text{Cl-benzene}} = 160 \text{ } \mu\text{l}$ , fotoluminescencijos kvantinė išėiga išauga  $\sim 2.5$  karto. Tai pagrindžia prognozuotą reiškinį, kad daugiau kristalizaciją skatinančio tirpiklio tūrio liejimo ant besisukančio padėklo metu padidina sluoksnio homogeniškumą bei sumažina defektų tankį. Remiantis šita informacija, atitinkamai išliėtų perovskitų emisinių sluoksnių šviestukuose bus galima tikėtis geresnių elektrooptinių savybių.



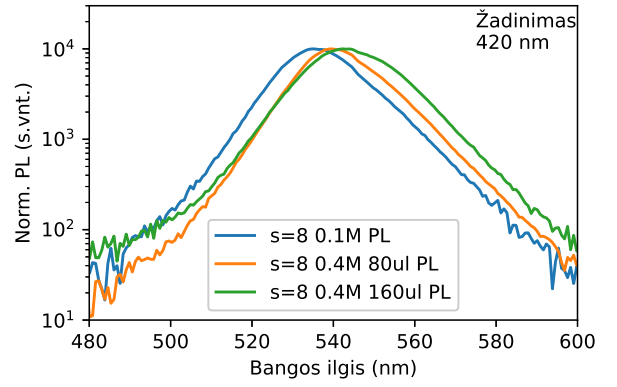
(a)



(b)



(c)



(d)

22 pav. Fotoluminescencijos spektrų palyginimas skirtingos stechiometrijos  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  bandiniams, išlietiems stikliniam padėklui besukant 4 kRPM sparta, bet ties skirtingomis pirm-tako tirpalo koncentracijomis [M], o  $c_{\text{precursor}} = 0.4 \text{ M}$  atveju - su skirtingu užlašintu kristalizaciją spartinančio chlorobenzeno tūriu  $V_{\text{Cl-benzene}}$  [ $\mu\text{l}$ ]:  $s =$  (a) 3, (b) 5/4.5, (c) 6, (d) 8. Žadinimas  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$  lazeriu.

7 lentelė. Kvazi-2D  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskitų sluoksnių ( $\omega_{\text{spin}} = 4 \text{ kRPM}$ ) nustatytos fotoluminescencijos kvantinio našumo vertės, žadinant  $I_0 = 71.9 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$  lazeriu.

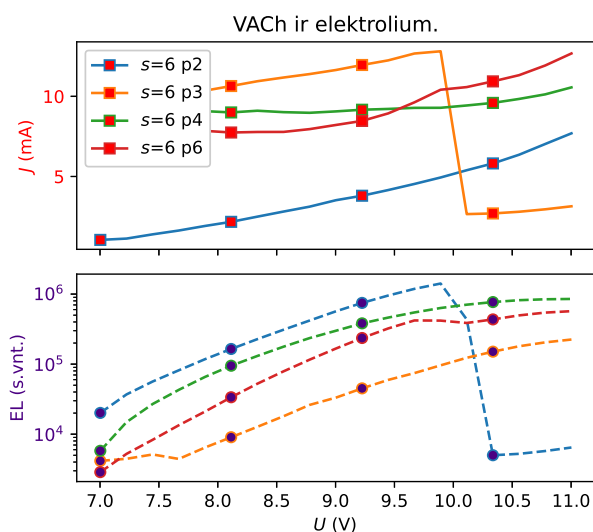
$s$	$c_{\text{precursor}}, \text{ M}$	$V_{\text{precursor}}, \mu\text{l}$	$V_{\text{Cl-benzene}}, \mu\text{l}$	PLQY, %
3	0.1	80	-	0.7
3	0.4	20	80	1.1
3	0.4	20	160	1.0
5	0.1	80	-	0.5
4.5	0.4	20	80	4.0
4.5	0.4	20	160	9.1
6	0.1	80	-	0.3
6	0.4	20	80	1.8
6	0.4	20	160	4.4
8	0.1	80	-	0.6
8	0.4	20	80	1.5
8	0.4	20	160	0.9



### 4.3 Pusiau liėtų kvazi-2D perovskitų šviestukų prototipų elektrooptinės savybės

Pagaliau pereinama prie pagamintų šviestukų elektrooptinio charakterizavimo. Pradedama nuo luminescenciją rodžiusių pirmojo veikusio šviestuko  $s = 6$  (lieto iš 0.1M koncentracijos 1:1 DM-SO:THF tirpalo,  $\omega = 4$  kRPM) voltamperinių charakteristikų (VACH) bei elektroluminescencijos (EL) priklausomybių nuo įtampos  $U$  (23 pav.). Sprendžiant iš EL signalo, šviesos diodas įsijungia ties  $\sim 7$  V. Paaiškinimas tokiam elgesiui - nevienalytis perovskito pasiskirstymas pikselio plote (su ertmėmis), drauge ir nekokybiška PEDOT:PSS/perovskito sandūra. Tai lemia, kad užuot injektuojamai srovei tekėjus per perovskitą (kur galėtų įvykti spindulinė elektrono-skyklės rekombinacija), ši šuntuojama pro išlieto PEDOT:PSS polimero ir užgarinto skylių pernašos sluoksnio (BCP) sąlytį, atsirandantį minėtose perovskito ertmėse.

Stebimas staigus degradavimas  $s = 6$  šviestuko pikselio #2, #6 elektroluminescencijoje (24 pav. (a), 70-oji matavimo sekundė), veikiausiai dėl didelių srovių sukkelto perovskito perkaitimo drauge su krūvininkų katalizuotomis cheminėmis reakcijomis. Dėl injektuojamos srovės sukeltamo nestabilumo nebuvo įmanoma pamatuoti voltamperinės charakteristikos platesniame įtampų diapozone daugeliui pikselių. Dėl VACH modeliavimo, galima išskirti nebent #2 kreivę, kuri pasižymi tendencija monotoniškai augti bei pereiti iš tiesinės į kvadratinę.



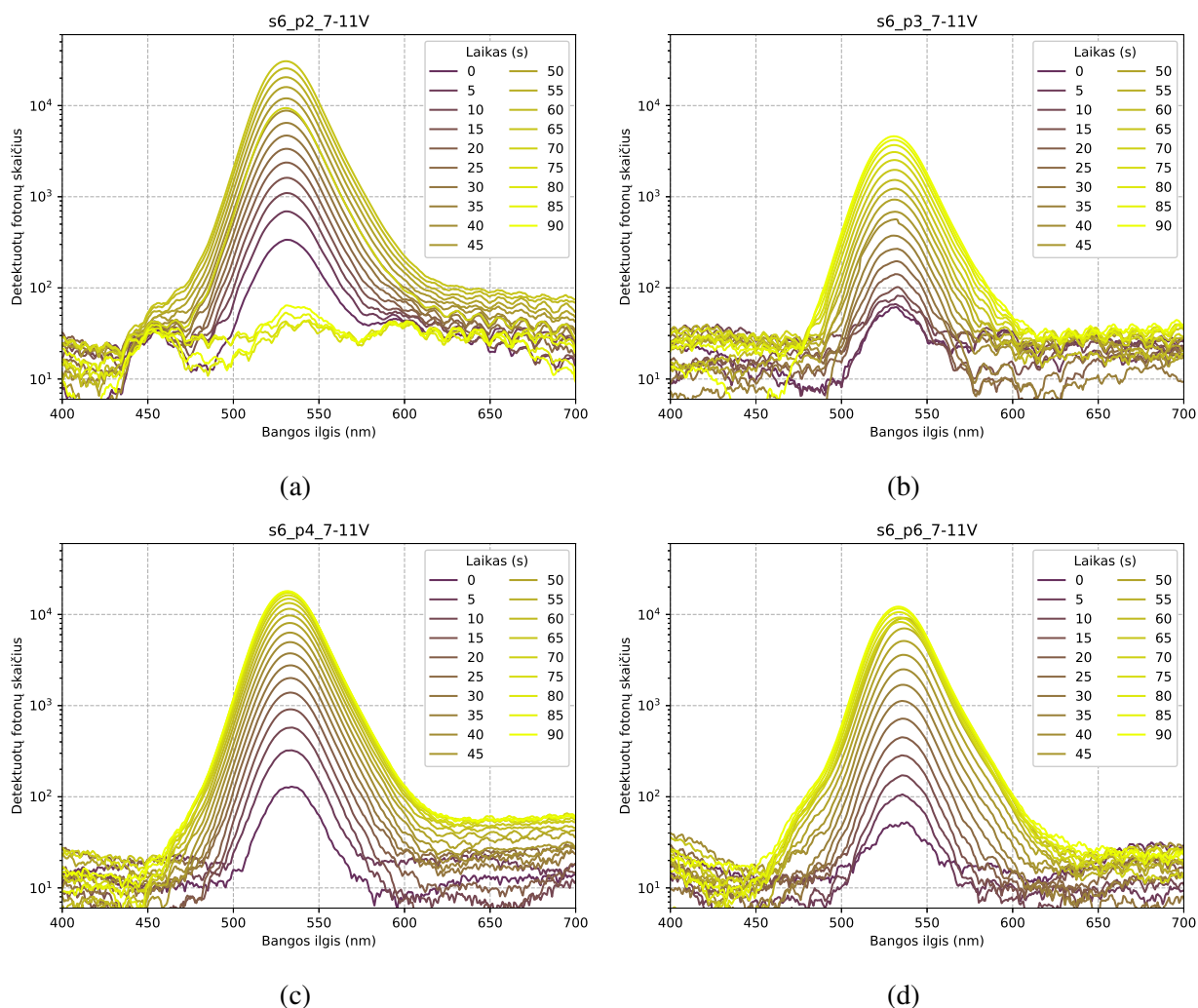
(a)



(b)

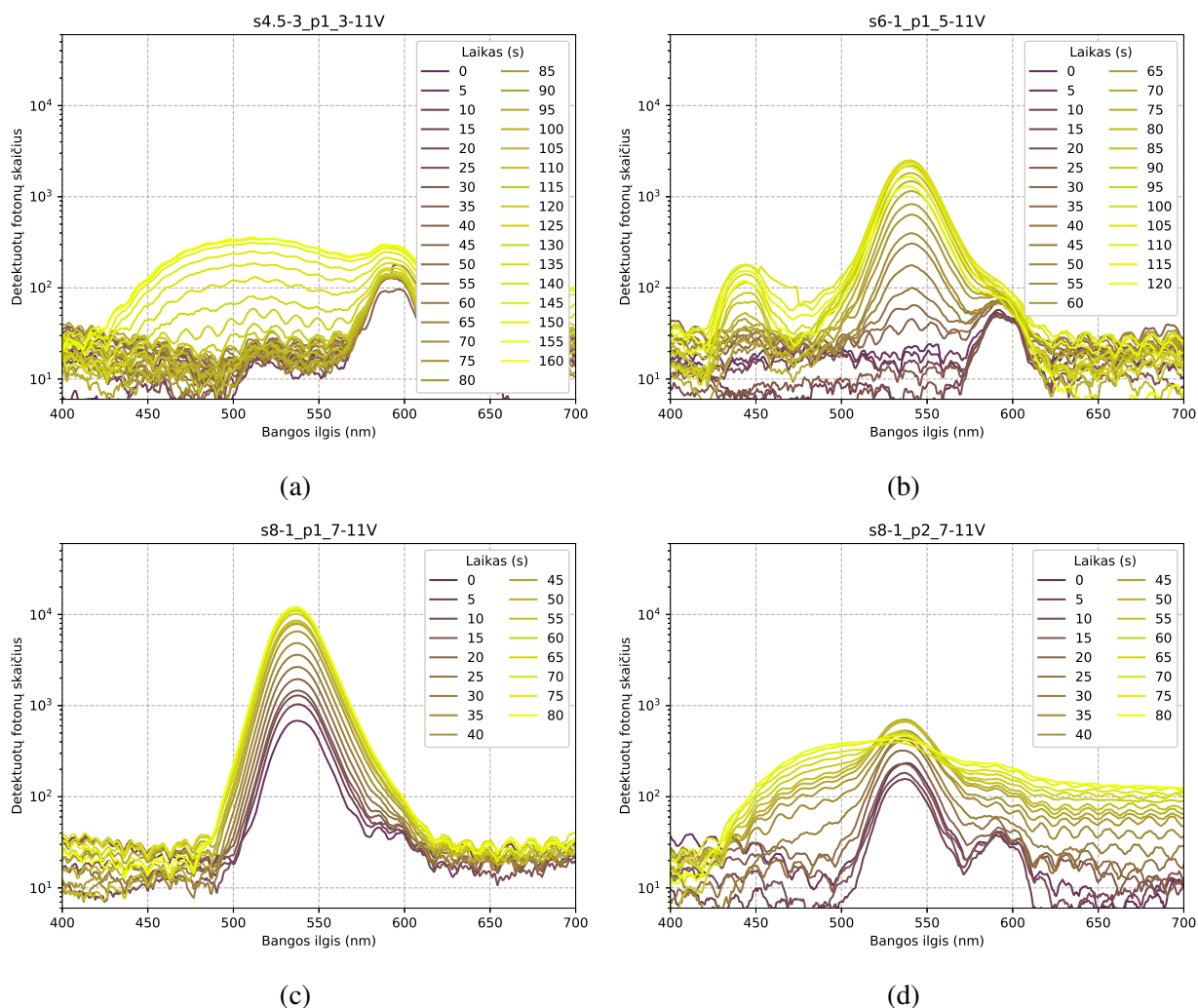
23 pav. (a) Viršuje - kvazi-2D perovskitų šviestuko su  $s = 6$  stochiometrijos sluoksniu (lieto iš  $c_{precursor} = 0.1$  M koncentracijos 1:1 DMSO:THF tirpalo,  $V_{precursor} = 80 \mu\text{l}$ ,  $\omega_{spin} = 4$  kRPM) skirtingų pikselių voltamperinės charakteristikos, gautos matuojant elektroluminescencijos spektrus. Apačioje - atitinkamų elektroluminescencijos spektrų integruotų verčių  $\lambda \in [480, 620]$  nm intervale evoliucija keliant įtampos impulsų amplitudę. (b) Šviečiančio pikselio iš matuoto šviestuko nuotrauka.

Antru pavykusi bandymu iš didesnės koncentracijos pirmtako  $c_{precursor} = 0.4$  M pagamintų luminescencijos rodžiusių  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  kvazi-2D perovskitų šviestukų EL spektrai pateikti 25 pav. Šį sykį pasisekė pamatuoti skirtingų stochiometrijų  $s$  bandinius, pasižyminsius kiek skirtingais cha-



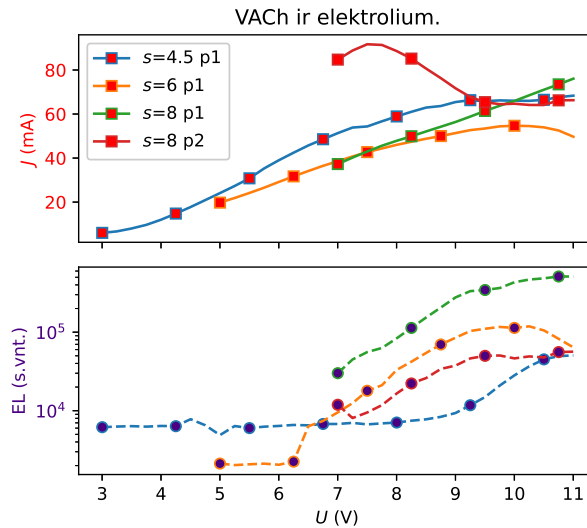
24 pav. Kvazi-2D perovskitų švietuko su  $s = 6$  stochiometrijos sluoksniu (lieto iš 0.1M koncentracijos 1:1 DMSO:THF tirpalo,  $\omega_{spin} = 4$  kRPM) skirtingų pikselių elektroluminescencijos spektrai. Stebimas santykinis kitimas laike sukeltas skenavimo įtampos režiuose, nurodytuose grafikų viršuje.

rakteringais spektrais. Visų pirma,  $s = 4.5$  prototipas demonstravo EL spektrą 440-550 nm ruože (25 pav. (a), nekreipiant dėmesio į ties 590 nm atsirandantį spektrinį artifaiktą). Didinant įtampą ir drauge sėkmingai injektuojamą srovę, matomas būsenų pildymas krūvininkais skirtingo matiškumo  $n$  fazėse šio  $s = 4.5$  perovskito elektroluminescencijoje. Antra,  $s = 6$  bandinys jau pasižymi siauresniu spektru (25 pav. (b)), kuriame matomas didesnės sąspraudos kristalitų lygmenų (juosta ties 440 nm) pildymas krūvininkais pasireiškia tik didžiausiose įtampose ( $U > 8.5$  V). Pagrindinė būseną guli ties 535 nm. Trečia, vienodos gamybos stochiometrijos  $s = 8$  bandinių spektrai vis dar gali skirtis (24 pav. (c), (d)), turint omeny palyginus siaurą vienos dedamosios juostą 25 pav. (c) grafike bei aukštesnėje įtampoje ( $U > 8.0$  V) išplintantį 25 pav. (d) daugiakomponentį spektrą. Paaiškinimas - nehomogeniškas sluoksnio storio bei fazių pasiskirstymas per bandinio plotą kvazi-2D perovskito formavimosi liejimo metu. Tikėtina, kad naudotai pirmtako koncentracijai  $c_{precursor} = 0.4$  M ir tūriui  $V_{precursor} = 20$   $\mu$ l liejimo metu šioje partijoje pritrūko užlašinto chlorobenzeno tūrio ( $V_{Cl-benzene} = 160$   $\mu$ l), greitai garuojančio, turinčio išlyginti sluoksnį ir paspartinti kristalizaciją.



25 pav. Kvazi-2D perovskitų švietuko su  $s = 6$  stochiometrijos sluoksniu (lietų iš  $c_{precursor} = 0.4$  M koncentracijos DMSO tirpalo,  $\omega_{spin} = 4$  kRPM,  $V_{Cl-benzene} = 80 \mu\text{l}$ ) skirtingų pikselių elektroluminescencijos spektrai. Stebimas santykinis kitimas laike sukeltas skenavimo įtampos režiuose, nurodytuose grafikų viršuje.

Sprendžiant iš elektroluminescencijos priklausomybių nuo įtampos 26 pav., antros serijos švietukų prototipai įsijungia ties  $\geq 6.25$  V, su išimtimi  $s = 4.5$  atveju (EL pradeda augti nuo  $U > 8$  V. Atmetus  $s = 8$  antrą bandinį, visų prototipų VACH kyla monotoniškai bent iki 10 V įtampos. Vis dėlto, ties didelėmis  $U > 10$  V vertėmis srovė įsisotina arba net pradeda mažėti ( $s = 8$  atvejis). Elektroluminescencija taip pat sotinasi analogiškame įtampų ruože, tiek dėl injektuoto krūvio nespindulinės Auger rekombinacijos perovskito viduje, tiek dėl stipraus elektrinio lauko bei didelio krūvininkų tankio sukeltos perovskito fazių degradacijos. Papildomai gali vykti ir termiškai inicijuojama degradacija dėl jonų difuzijos, kadangi perovskito sluoksnis nevienalytis. Pro porėtas sluoksnio dalis vyksta srovės šuntavimas per besiliečiančius PEDOT:PSS bei BCP sluoksnių sandūrą. Nuolat tekanti lokaliai srovė sukeltų srities kaitimą. Pamačius įvairius reiškinius, paaiškinančius greitą prietaiso degradavimą šiam veikiant aukštų įtampų režime, tampa aki-vaizdu, kodėl reikalingas vienalyčio storio neporėtas sluoksnis, pasižymintis gera sandūra su po juo esančiu skylių pernašos sluoksniu.

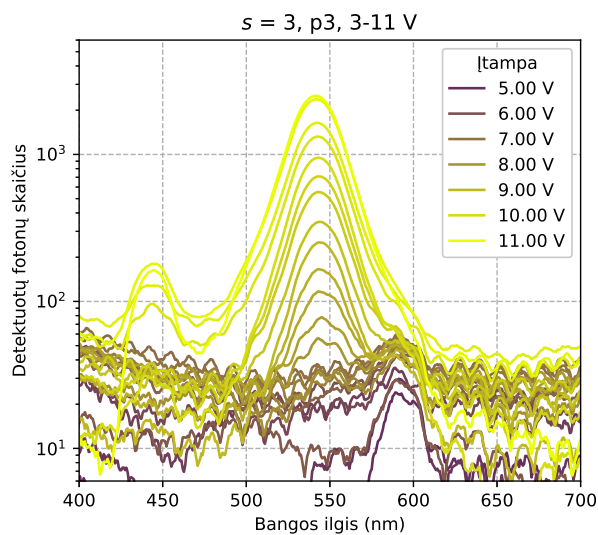


26 pav. Viršuje - kvazi-2D perovskitų šviestuko su  $s = 6$  stochiometrijos sluoksniu (lieto iš  $c_{precursor} = 0.4$  M koncentracijos DMSO tirpalo,  $\omega_{spin} = 4$  kRPM,  $V_{Cl-benzene} = 80$   $\mu$ l) skirtingų pikselių VACH, gautos matuojant EL spektrus. Apačioje - atitinkamų EL spektrų integruotų verčių  $\lambda \in [480, 620]$  nm intervale evoliucija keliant įtampą  $U$ .

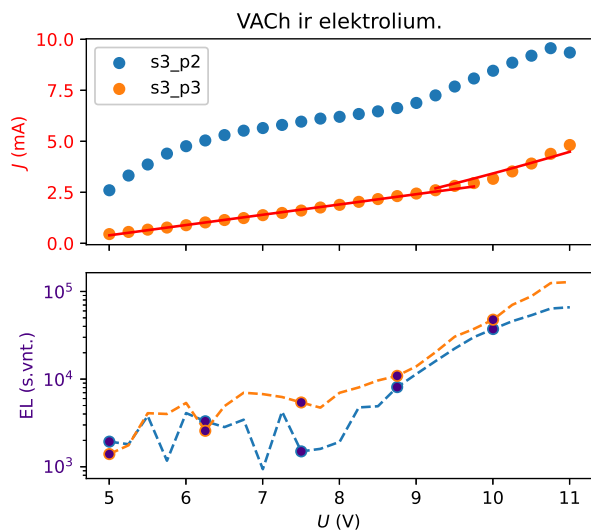
Įvėtinus ankstesnių technologinių iteracijų klaidas, trečiajia partija buvo tikėtasi pagaminti geriausių charakteristikų šviestukus. Nors kaip ir antrosios partijos atveju perovskito sluoksnis buvo lietas iš  $V_{precursor} = 20$   $\mu$ l,  $c_{precursor} = 0.4$  M koncentracijos pirmtako, liejant ant besisukančio padėklo buvo dvigubai naudotas didesnis kristalizaciją spartinančio chlorobenzeno tūris:  $V_{Cl-benzene} = 160$   $\mu$ l. Galvojant logiškai, jis turėtų leisti susiformuoti mažų matmenų perovskitų kristalitų plokščiui bei tolygiam sluoksniui, neturinčiam didelio porų tankio plote vienetė. Kaip rodo šios partijos šviestukų eksperimentiniai duomenys, technologinės sąlygų pakeitimas išties pasiteisino. Pradedant skirtingų stochiometrijų sluoksnių spektrų evoliucija nuo įtampos (27 pav. (a), (c), 28 pav. (a), (c)), matome, jog ši sykį elektroliuminescencija įsijungė visų  $s$  verčių - net ir  $s = 3$  - šviestukuose. Be to,  $s = 3, 4.5$  EL spektrai 27 pav. (a), (c) aukštesnėse įtampose ( $U > 8$  V) pagausėja nauja būsena ties 440 nm (dėl anščiau minėto aukštesnių energijų/mažo  $n$  fazių būsenų pildymo). Vadinasi, egzistuoja galimybė valdyti lieto  $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$  spektrą tirpalo stochiometrijos  $s$  pagalba, žinoma, papildomai optimizavus gamybos sąlygas.

Antras pastebėjimas - pagerėjusi srovės injekcija į šviestuko aktyvųjį sluoksnį. Tuo galima įsitikinti iš geros EL priklausomybių nuo įtampos bei VACH koreliacijų (27 pav. (b), (d), 28 pav. (b), (d)): srovės šuntavimas sumažėjęs, o maksimali EL vertė didesnė bent 10 kartų ir pasiekama žemesnėse įtampose  $U$ , lyginant su antrosios partijos ( $V_{Cl-benzene} = 160$   $\mu$ l) elektroliuminescencijos voltinėmis priklausomybėmis 26 pav. Kalbant apie sustiprėjusį EL signalą, šis matosi net ir plika akimi nuotraukoje 29 pav. ties panašiomis kaip ankstesnių bandinių veikimo įtampomis  $U \sim 8$  V.

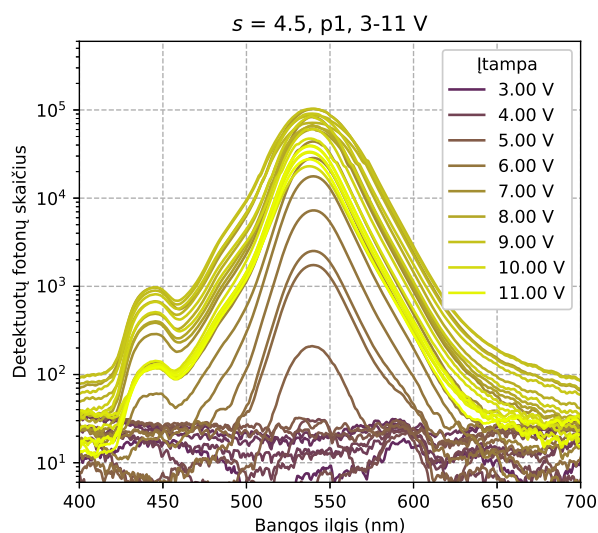
Šviestuko elektroliuminescencijos įsijungimo srityje taip pat atliktais VACH (27 pav. (b), (d), 28 pav. (b), (d)) modeliavimas pagal Ohm'inio bei erdvinio krūvio ribotos srovės režimų išraiškas srovei ((14), (21) lygtys). Gauti parametrai pateikti 8 lentelėje. Buvo laikoma, kad pikselio plotas



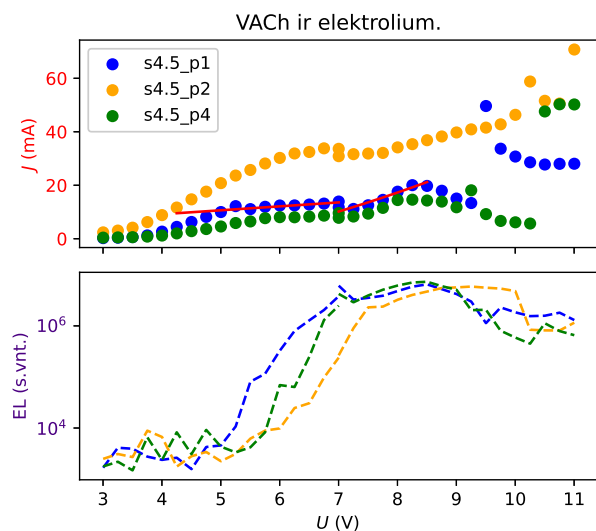
(a)



(b)



(c)

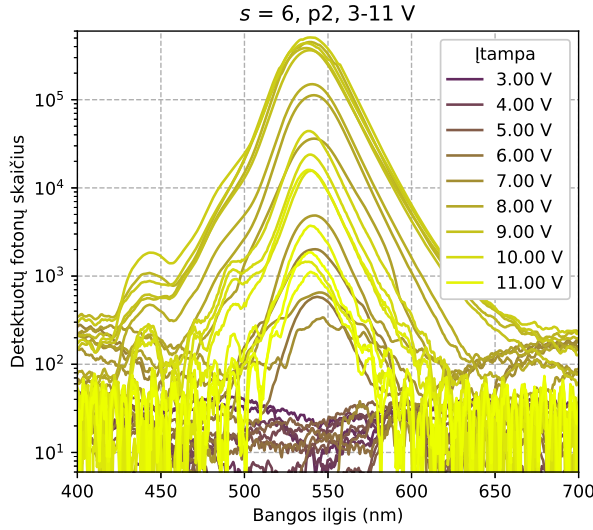


(d)

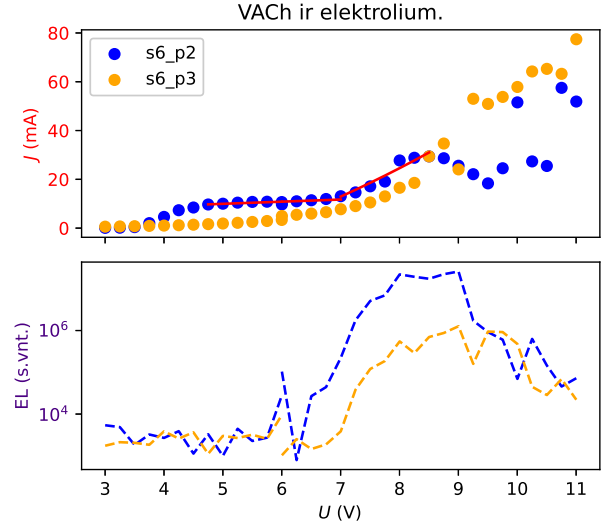
27 pav. (a), (c) Kvazi-2D perovskitų šviestukų su  $s = 3, 4.5$  stochiometrijos sluoksniais (lietų iš  $c_{precursor} = 0.4$  M koncentracijos DMSO tirpalo,  $\omega_{spin} = 4$  kRPM,  $V_{Cl-benzene} = 160$   $\mu$ l) elektroliuminescencijos spektrai. (b), (d) Viršuje - tų pačių šviestukų skirtingų pikselių VACH, gautos matuojant EL spektrus. Apačioje - atitinkamų EL spektrų integruotų verčių  $\lambda \in [480, 620]$  nm intervale evoliucija keliant įtampą  $U$ .

$A = 0.08$   $cm^2$ , krūvininkų judris  $\mu = 10$   $cm^2/V \cdot s$ . Aproximavimo rezultatai, pagrinde - erdvinio krūvio ribotos srovės srities/perovskito sluoksnio storis  $L$  - gerai dera su EL charakteristikomis: šviestukai atsiveria leidžiamai srovei ties aukštesne įtampa  $U_{on}$ , jei sluoksnio storis didesnis (kaip matoma  $s = 3$  PeLED,  $L = 202 \pm 28$  nm, o įsijungimo  $U_{on} \sim 7.5$  V). Visgi, kitų  $s$  šviestukų storiai  $L < 100$  nm; ne veltui jie demonstruoja žymiai geresnes elektrooptines savybes.

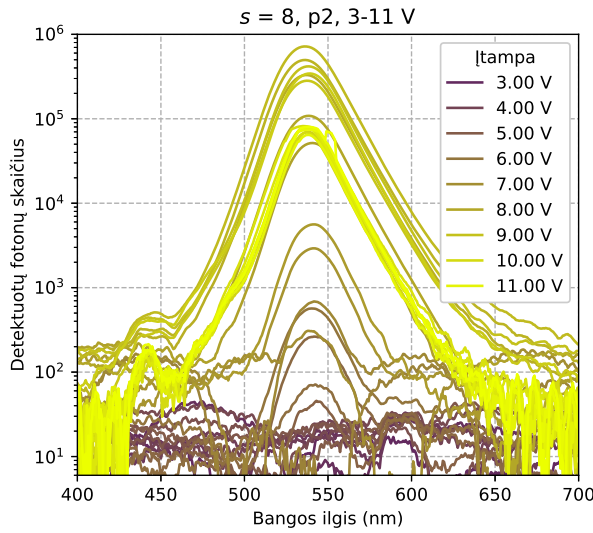
Pagal EL charakteristikas, įsijungimo atžvilgiu geriausiai pasirodė  $s = 4.5$  PeLED (27 pav. (d), švietė nuo 5 V). Iš kitos pusės, intensyviausią užregistruotą integruotą elektroliuminescencijos signalą (28 pav. (d),  $EL \sim 10^7$ ) ties 9 V įtampa parodė  $s = 8$   $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$  šviestukas. Nors



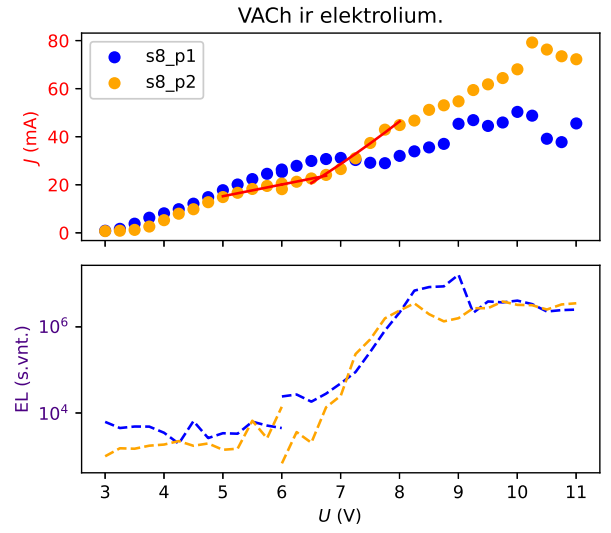
(a)



(b)



(c)



(d)

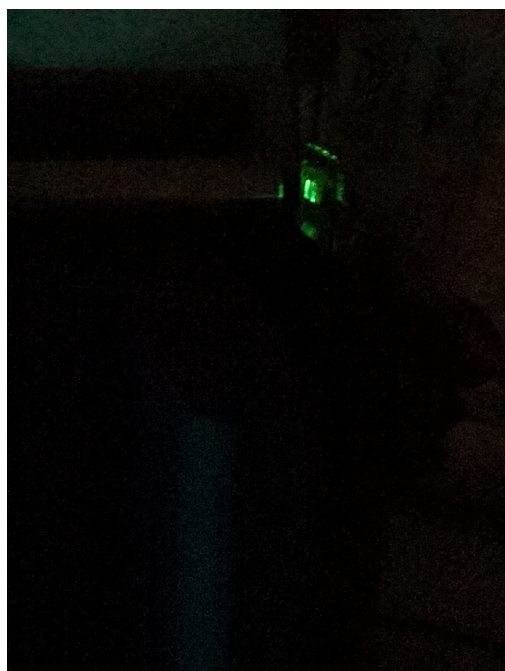
28 pav. (a), (c) Kvazi-2D perovskitų šviestukų su  $s = 6, 8$  stochiometrijos sluoksniais (lietų iš  $c_{precursor} = 0.4$  M koncentracijos DMSO tirpalo,  $\omega_{spin} = 4$  kRPM,  $V_{Cl-benzene} = 160 \mu\text{l}$ ) elektroluminescencijos spektrai. (b), (d) Viršuje - tų pačių šviestukų skirtingų pikselių VACH, gautos matuojant EL spektrus. Apačioje - atitinkamų EL spektrų integruotų verčių  $\lambda \in [480, 620]$  nm intervale evoliucija keliant įtampą  $U$ .

8 lentelė. Kvazi-2D  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskitų šviestukų ( $c_{precursor} = 0.4$  M,  $V_{precursor} = 20 \mu\text{l}$ ,  $V_{Cl-benzene} = 160 \mu\text{l}$ ) sumodeliuotų VACH parametrai, naudojantis (14), (21) lygtimis. Laikyta, kad pikselio plotas  $A = 0.08 \text{ cm}^2$ , krūvininkų judris  $\mu = 10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

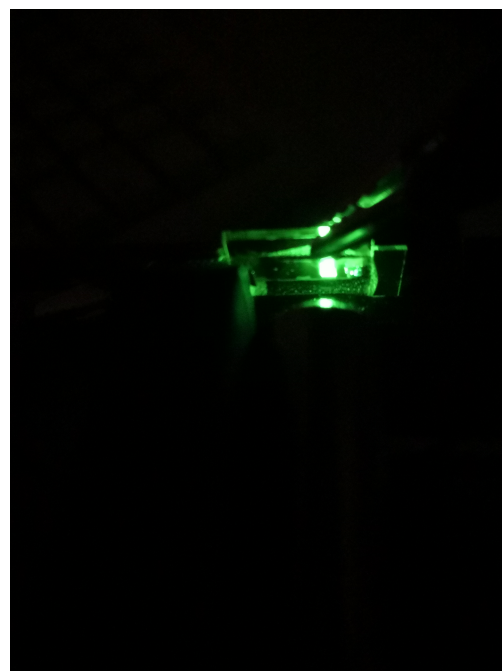
$s$	Pikselio #	$U_{on}, \text{V}$	$\sigma, 10^{-10} \cdot \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	$L, \text{nm}$
3	3	7.5	$1.02 \pm 0.04$	$202 \pm 28$
4.5	1	5	$1.41 \pm 0.22$	$96 \pm 15$
6	2	6.25	$0.71 \pm 0.19$	$81 \pm 16$
8	2	6	$3.46 \pm 0.37$	$71 \pm 7$

visų  $s \geq 4.5$  EL įsisotina nuo 8-9 V, prototipai rodė neblogą EL signalo stabilumą ties aukšta  $U$ .

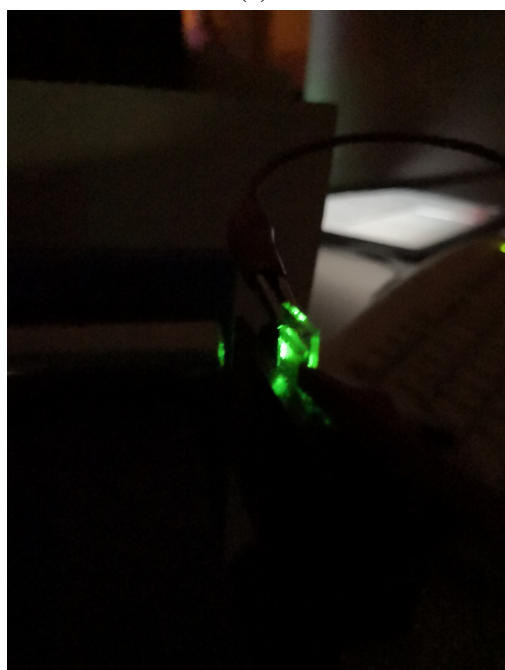
Šiais eksperimentiniais faktais įsitikinama, jog perovskito sluoksnio kokybė šviestuko struktūroje geresnė, nei ankstesnėse prototipų serijose.



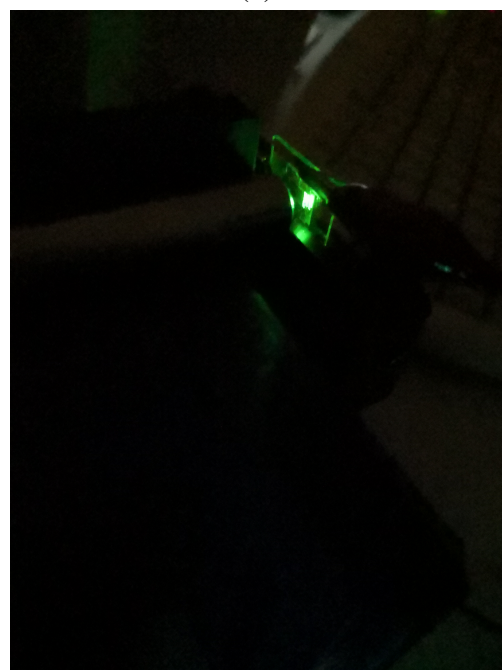
(a)



(b)



(c)



(d)

29 pav. Įjungtų trečios serijos kvazi-2D perovskitų šviestukų ( $c_{precursor} = 0.4$  M DMSO tirpalas,  $\omega_{spin} = 4$  kRPM,  $V_{Cl-benzene} = 160$   $\mu$ l) pikselių nuotraukos, esant  $U = 8$  V įtampai. Stechiometrijos  $s$ : (a) 3, (b) 4.5, (c) 6, (d) 8.

## Išvados

Šiame darbe sėkmingai realizuoti 440-570 nm spektriniame ruože liuminescuojantys kvazidvimačio  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  perovskito aktyviojo sluoksnio šviestukai:

- Buvo įvaldyti technologiniai įgudžiai, reikalingi perovskito šviestuko gamybai, iš kurių svarbiausi: polimerinio PEDOT:PSS skylių pernašos sluoksnio liejimas ant švaraus padėklo, darbas švarioje "MBraun" inertinių dujų aplinkoje, kvazi-2D perovskito pirmtakų ruošimas bei sluoksnių liejimas ant besisukančio padėklo, reikiamo storio elektronų pernašos (BCP) bei izoliatoriaus (LiF) sluoksnių garinimas.
- Skirtingai paruoštų perovskito sluoksnių ant stiklo padėklo optiniai sugerties, fotoluminescencijos ir kvantinio našumo (PLQY) matavimo tyrimai parodė, kad storesni, bet daugiau didelio matiškumo n būsenų turintys perovskitai susiformuos esant spartesnės kristalizacijos sąlygoms (naudojant didelę,  $c_{precursor} = 0.4$  M pirmtako koncentraciją. Tiesa, iš sugerties spektrų spėjama, jog sluoksnių storis vis vien apie 100 nm eilės, taigi nėra per storas optoelektroniniams taikymams dėl erdvinio krūvio ribotos srovės priklausomybės.
- Didžiausias PLQY vertes rodę  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  sluoksniai buvo išlieti užlašinus didesnę chlorobenzeno (turinčio spartinti kristalitų susidarymą iš pirmtako tirpalo):  $V_{Cl-benzene} = 160$   $\mu\text{l}$ . Dėl to manoma, kad chlorobenzenas leidžia susiformuoti tolygaus storio bei mažiau nespindulinių defektų turintiems sluoksniams. Be to, sprendžiant iš PLQY rezultatų, optimalūs šviestukams turėtų būti  $s = 4.5, 6$  stechiometrijų sluoksniai (PLQY = 9.1%, 4.4%), dėl didesnio butilamonio skyriklio kiekio demonstruojantys pagerintą stabilumą.
- Gaminant perovskitų šviestukus trimis skirtingomis partijomis buvo rasta, kad lėtesnėmis aktyviojo sluoksnio kristalizacijos sąlygomis liejimo iš tirpalo metu (t.y., naudojant mažą pirmtako koncentraciją  $c_{precursor} = 0.1$  M, neužlašinant chlorobenzeno) susidaro nevienodo storio per padėklo plotą, porėtas arba net į pavienius kristalitus susitelkęs perovskito sluoksnis. Dėl minėtų priežasčių pagaminti pirmos ir antros partijų perovskitų šviestukai rodė elektroluminescenciją tik ties aukštomis įtampomis, kadangi srovė buvo injektuojama silpnai, didžioji dalis - šuntuojama per PEDOT:PSS/BCP sandūras porėtose perovskito sluoksnio srityse. Elektroluminescenciją slopino didesnis gaudyklių tankis, nespinduliniai Auger reiškiniai. Be to, veikimas aukštos įtampos režime (įsijungimas tik nuo 7 V) spartino šviestukų degradavimą.
- Trečioji partija ( $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  liejimo sąlygos  $c_{precursor} = 0.4$  M,  $\omega = 4$  kRPM,  $V_{Cl-benzene} = 160$   $\mu\text{l}$ ) pasižymėjo kokybiškiausiais perovskito sluoksniais (tolygaus storio, mažesnio porėtumo ir nespindulinio defektų kiekio), leidusiais realizuoti veikiančius šviestukų prototipus iš visų 4 stechiometrijų ( $s = 3, 4.5, 6, 8$ ) pirmtakų.
- Minėti šviestukai buvo charakterizuoti išsamiausiai, išmatuojant voltamperines charakteristikas (VACH) bei elektroluminescencijos (EL) spektrus platesniame įtampų intervale. 3-ios



serijos šviestukai įsijungdavo žemesnėje  $U_{on} = 5-7.5$  V įtampoje, rodė apie 10 kartų didesnę EL intensyvumą bei didesnę stabilumą skenavimo per įtampos vertes metu.

- Sumodeliavus VACH, buvo įvertintas ominio režimo laidumas  $\sigma = 0.71-3.46 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}m^{-1}$  bei erdvinio krūvio ribotos srities storis  $L = 202, 71-96$  nm.

Šis darbas atskleidė, jog kvazi-2D perovskitų šviestuko gamybą, liejant aktyvųjį sluoksnį iš tirpalo ant besisukančio padėklo, reikia toliau tobulinti. Viena, reikia išspręsti atsikartojančio lygaus storio perovskito sluoksnio užduotį, galimai išmėginant įvairias padėklo temperatūros liejimo metu sąlygas bei randant optimalius pirmtako tirpiklio-kristalizaciją spartinančio lašinamo skysčio derinius. Antra vertus, gaminant žemesnės stechiometrijos  $s$  sluoksnius norėtusi didelės žemo matiškumo fazių dalies sluoksnyje, pastumiant EL spektrą į aukštesnes energijas bei slopinant energijos pernašą. Trečia - reikalinga kokybiška (mažo barjero bei neporėta) sandūra tarp skylių pernašos polimerinio bei perovskito emisinio sluoksnių.

## Literatūra

- [1] Charge carrier mobility in thin films of organic semiconductors by the gated van der Pauw method, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 14975.
- [2] C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, and L. M. Herz, High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 1584–1589.
- [3] L. M. Herz, Charge-carrier mobilities in metal halide perovskites: Fundamental mechanisms and limits, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 1539–1548.
- [4] D. Shi and et al., Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals, *Science*, 2015, **347**, 519–522.
- [5] D. A. Valverde-Chávez, C. S. Ponseca, C. C. Stoumpos, A. Yartsev, M. G. Kanatzidis, V. Sundström, and D. G. Cooke, Intrinsic femtosecond charge generation dynamics in single crystal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 3700–3707.
- [6] N. R. E. Laboratory, “Best research-cell efficiency chart 2021.”
- [7] P. Ščajev, R. Aleksiejunas, P. Baronas, *et al.*, Carrier recombination and diffusion in wet-cast tin iodide perovskite layers under high intensity photoexcitation, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 19275–19281.
- [8] P. Ščajev, D. Litvinas, V. Soriutė, G. Kreiza, S. Stanionytė, and S. Juršėnas, Crystal structure ideality impact on bimolecular, auger, and diffusion coefficients in mixed-cation Cs(x)MA(1 – x)PbBr(3) and Cs(x)FA(1 – x)PbBr(3) perovskites, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 23838–23844.
- [9] M. Yu and J. W. et al. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, **7**.
- [10] M. Yuan and E. H. S. et al. *Nat. Nanotechnol.*, 2016, **11**.
- [11] P. Vashishtha, M. Ng, S. B. Shivarudraiah, and J. E. Halpert, High efficiency blue and green light-emitting diodes using ruddlesden–popper inorganic mixed halide perovskites with butylammonium interlayers, *Chemistry of Materials*, 2019, **31**, 83–89.
- [12] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, and M. C. Nichols, *Perovskite. Handbook of Mineralogy*. Chantilly, VA: Mineralogical Society of America, 2001.
- [13] G. M. et al., Temperature-dependent optical band gap in CsPbBr<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>3</sub>, and FAPbBr<sub>3</sub> single crystals, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**, 2490–2496.
- [14] N. Elumalai, M. Mahmud, D. Wang, and A. Uddin, Perovskite solar cells: Progress and advancements, *Energies*, Oct 2016, **9**, 861.

- [15] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chemical Reviews*, 2001, **101**, 1981–2018.
- [16] J. George K, V. V. Halali, S. C. G., V. Suvina, M. Sakar, and R. G. Balakrishna, Perovskite nanomaterials as optical and electrochemical sensors, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 2702–2725.
- [17] Properties of Si, Ge, and GaAs at 300K. comprehensive reference on semiconductor manufacturing, 2004.
- [18] R. L. Milot, G. E. Eperon, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, Temperature-dependent charge-carrier dynamics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite thin films, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 6218–6227.
- [19] C. Q. Xia, J. Peng, S. Poncé, *et al.*, Limits to electrical mobility in lead-halide perovskite semiconductors, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, **12**, 3607–3617. PMID: 33822630.
- [20] *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits, Second Edition*. Copyright 2012 John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [21] G. W. P. Adhyaksa, L. W. Veldhuizen, Y. Kuang, S. Brittmana, R. E. I. Schropp, and E. C. Garnett, Carrier diffusion lengths in hybrid perovskites: Processing, composition, aging, and surface passivation effects, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 5259–5263.
- [22] S. D. S. et al., Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber, *Science*, 2013, **342**, 341–344.
- [23] Q. D. et al., Electron-hole diffusion lengths = 175  $\mu\text{m}$  in solution-grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals, *Science*, 2015, **347**, 967–970.
- [24] H. Min, D. Lee, and J. e. a. Kim, Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on  $\text{SnO}_2$  electrodes, *Nature*, 2021, **598**, 444–450.
- [25] Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 1–8.
- [26] Y. S. et al., Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic–inorganic halide perovskite films, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 1752–1759.
- [27] K. D. et al., Not all that glitters is gold: Metal-migration-induced degradation in perovskite solar cells, *ACS Nano*, 2016, **10**, 6306–6314.
- [28] S. D. W. et al., Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 1035–1039.
- [29] Y. Zhao and K. Zhu, Optical bleaching of perovskite  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  through room-temperature phase transformation induced by ammonia, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1605–1607.

- [30] J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. van Schilfgaarde, and A. Walsh, Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 2584–2590.
- [31] Y. H. et al., Degradation observations of encapsulated planar  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells at high temperatures and humidity, *Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 8139–8147.
- [32] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry, 5th ed.* Oxford [Oxfordshire]: Clarendon Press, 1984.
- [33] Y. Zhang, M. Sun, N. Zhou, B. Huang, and H. Zhou, Electronic tunability and mobility anisotropy of quasi-2d perovskite single crystals with varied spacer cations, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11**, 7610–7616.
- [34] T. Cheng, C. Qin, S. Watanabe, T. Matsushima, and C. Adachi, Stoichiometry control for the tuning of grain passivation and domain distribution in green quasi-2d metal halide perovskite films and light-emitting diodes, *Adv. Func. Mat.*, 2020, **30**, 2001816.
- [35] D. Litvinas, Gamybos stochiometrijos įtaka optiškai aktyvioms būsenoms kvazi-dvimačių  $\text{PEA}_2\text{FA}_{d-1}\text{Pb}_d\text{Br}_{3d+1}$  perovskitų polikristaliniuose sluoksniuose, pagrindinių studijų kursinis darbas, Vilniaus universitetas, 2022.
- [36] N. Sestu and G. B. et al., Absorption f-sum rule for the exciton binding energy in methylammonium lead halide perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 4566–4572.
- [37] F. Urbach, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, *Phys. Rev.*, Dec 1953, **92**, 1324–1324.
- [38] M. A. Lampert and P. Mark, Current injection in solids, *Academic Press, New York*, 1970.
- [39] Injection modifications by ito functionalization with a self-assembled monolayer in oleds, *Synthetic Metals*, 2003, **138**, 197–200. Organic Materials for Device Applications. Proceedings of Symposium F, E-MRS Spring Meeting 2002, June 18-21, 2002, Strasbourg, France.
- [40] A. D. M. A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. 2nd ed.* Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [41] D. Litvinas, R. Aleksiejūnas, P. Ščajev, et al., Energy transfer in  $\text{PEA}_2\text{FA}_{d-1}\text{Pb}_d\text{Br}_{3d+1}$  quasi-2d perovskites, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 4782–4791.

# Kvazi-dvimačių $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ perovskitų optinių savybių tyrimas ir šviestukų gamyba

Džiugas Litvinas

## Santrauka

Metalų halidų perovskitas - naujo tipo minkštasis puslaidininkis, su kuriuo per paskutiniuosius dešimt metų medžiagų mokslininkai padarė stebinančią pažangą optoelektronikos taikymuose. Perovskitai išsiskiria valdomu draustiniu tarpu  $E_g$ , keičiamu plačiame diapozone (nuo ultravioleto iki infraraudonosios srities), aukštesniu, nei organiniai puslaidininkiai judriu  $\mu$  bei tinkamumu prietaisų gamybai liejimo iš tirpalo būdu, tokiems kaip lazeriai ir šviestukai. Šia tematika jau esama darbų, demonstruojančių didesnius nei 20% perovskitinių šviestukų (PeLED) išorinius kvantinius našumus (EQY), visgi norint pasiekti technologinį atsikartojamumą reikia atidžiai išsiaiškinti perovskito gamybos niuansus.

Nors įprasti tūriniai perovskitai (pvz.  $FAPbBr_3$ ) dėl žemos eksitono ryšio energijos rodo aukštą krūvininkų judrį, jų lėta rekombinacijos sparta ties žemesniu sužadiniu neoptimali šviestukams. Tuo labiau - tūrinių perovskitų įgimtas degradavimas dėl drėgmės, deguonies, UV spinduliuotės ir t.t. lėmė, jog buvo sukurta stabilesnė perovskito struktūra, įterpiant didelius organinius skyriklio jonus (tokius kaip fenetilamonis  $PEA^+$ ). Šioje kvazi-dvimatėje (kvazi-2D) sistemoje perovskitai išsidėsto kristaliniiais lakštais, pastaruosiuose realizuodami kvantinę krūvininkų sąspraudą, didesnę eksitono energiją ir atitinkamai spartesnę rekombinaciją.

Garinimo metodu pagaminti perovskitai pasižymi geresnėmis savybėmis, tačiau pati paruošimo technologija brangi. Kita vertus, liejimo iš tirpalo metodika - žymiai pigesnė. Nors taip paruošti kvazi-2D perovskitų sluoksniai susiformuoja su kelių skirtingų matiškumų  $n$  kristalitais (kadangi skyriklio katijonas kristalizuojasi mažo  $n$  fazėse anksčiau). Fazių matiškumo  $n$  anizotropijos pasekmė - tarp mažo  $n$  kristalitų (aukštesnės energijos) į didelio  $n$  (žemesnės energijos) kristalitus vykstanti energijos bei krūvio pernaša, kurios metu gali atsirasti ir nuostolingi nespinduliniai procesai.

Ne veltui kvazi-2D perovskitų sluoksnių gamybos technologijos tobulinimas - aktuali mokslinė tema, nes technologija daro įtaką optinėms savybėms (sugerties būsenoms, fotoluminescencijos spektrui, laikinei dinamikai bei kvantiniam našumui).

Šiame darbe analizuojamos butilamonio ( $BA^+$ ) organinio atskyriklio kvazi-2D perovskito (su organiniu formamidinio ( $FA^+$ ) katijonu švino bromido oktaedrinėje struktūroje)  $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$  liejimo iš tirpalo technologijos galimybės, kadangi mokslinėje literatūroje stinga duomenų apie būtent šių medžiagų pritaikymą šviesos spinduliavimui.

Rezultate sėkmingai realizuoti 440-570 nm spektriniame ruože liuminescuojantys kvazi-dvimačio  $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$  perovskito aktyviojo sluoksnio šviestukai. Buvo įvaldyti technologiniai įgudžiai, reikalingi perovskito šviestuko gamybai, iš kurių svarbiausi: polimerinio PEDOT:PSS skylių pernašos sluoksnio liejimas ant švaraus padėklo, darbas švarioje "MBraun" inertinių dujų aplinkoje, kvazi-2D perovskito pirmtakų ruošimas bei sluoksnių liejimas ant besisukančio padėklo, reikiamo storio elektronų pernašos (BCP) bei izoliatoriaus (LiF) sluoksnių garinimas.

Skirtingai paruoštų perovskito sluoksnių ant stiklo padėklo optiniai sugerties, fotoluminescencijos ir kvantinio našumo (PLQY) matavimo tyrimai parodė, kad storesni, bet daugiau aukšto matiškumo n būsenų turintys perovskitai susiformuos esant spartesnės kristalizacijos sąlygoms (naudojant didelę,  $c_{precursor} = 0.4$  M pirmtako koncentraciją. Tiesa, iš sugerties spektrų spėjama, jog sluoksnių storis vis vien apie 100 nm eilės, taigi nėra per storas optoelektroniniams taikymams dėl erdvinio krūvio ribotos srovės priklausomybės.

Didžiausias PLQY vertes rodę  $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$  bandiniai buvo išlieti užlašinus didesnę chlorobenzeno tūrį (spartinantį kristalitų susidarymą iš pirmtako tirpalo):  $V_{Cl-benzene} = 160$   $\mu$ l. Manoma, kad taip susiformuoja tolygaus storio bei mažiau nespindulinių defektų turintys sluoksniai. Be to, sprendžiant iš PLQY rezultatų, optimalūs šviestukams turėtų būti  $s = 4.5, 6$  stochiometrijų sluoksniai (PLQY = 9.1%, 4.4%), priede - stabilesni (didesnis  $BA^+$  kiekis).

Trečioji partija šviestukų ( $BA_2FA_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$  liejimo sąlygos  $c_{precursor} = 0.4$  M,  $\omega = 4$  kRPM,  $V_{Cl-benzene} = 160$   $\mu$ l) pasižymėjo kokybiškiausiais perovskito sluoksniais (tolygaus storio, mažesnio porėtumo ir nespindulinio defektų kiekiu), leidusiais realizuoti veikiančius šviestukų prototipus iš visų 4 stochiometrijų ( $s = 3, 4.5, 6, 8$ ) pirmtakų. Minėti prototipai buvo charakterizuoti išmatuojant voltamperines charakteristikas (VACH) bei elektroluminescencijos (EL) spektrus 3-11 V įtampų intervale. Šios serijos šviestukai įsijungdavo žemesnėje  $U_{on} = 5-7.5$  V įtampoje, rodė apie 10 kartų didesnę EL intensyvumą nei antroji partija bei didesnę stabilumą skenavimo per įtamos vertes metu. Sumodeliavus VACH, buvo įvertintas omino režimo laidumas  $\sigma = (0.71-3.46) \cdot 10^{-10}$   $\Omega^{-1}m^{-1}$  bei erdvinio krūvio ribotos srities storis  $L = 202, 71-96$  nm.

Šis darbas atskleidė, jog kvazi-2D perovskitų šviestuko gamybą, liejant aktyvųjį sluoksnį iš tirpalo ant besisukančio padėklo, reikia toliau tobulinti. Viena, reikia išspręsti atsikartojančio lygaus storio perovskito sluoksnio užduotį, galimai išmėginant įvairias padėklo temperatūros liejimo metu sąlygas bei randant optimalius pirmtako tirpiklio-kristalizaciją spartinančio lašinamo skysčio derinius. Antra vertus, gaminant žemesnės stochiometrijos  $s$  sluoksnius norėtųsi didelės žemo matiškumo fazių dalies sluoksnyje, pastumiant EL spektrą į aukštesnes energijas bei slopinant energijos pernašą. Trečia - kokybiška (mažo barjero bei neporėta) sandūra tarp skylių pernašos polimerinio bei perovskito emisinio sluoksnių.

# Investigation on Optical Properties of Quasi-2D $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ Perovskites and Light-emitting Diode Fabrication

Džiugas Litvinas

## Summary

Metal halide perovskites are a relatively recently created soft-lattice semiconductor. Over the past decade, scientists have made an astounding breakthrough in regards to the material's applications in optoelectronics. Perovskites stand-out given their properties, such as a tunable bandgap  $E_g$ , a higher mobility than organic semiconductors in addition to compatibility with solution-processing methods for device fabrication, notable examples being solar cells, laser diodes and LED's. Published works on the latter topic showcasing external luminescence quantum yields over 20% can be found. Still, to achieve technological repeatability perovskite manufacturing specifics must be clarified and optimised.

Typical bulk perovskites (like  $\text{FAPbBr}_3$ ) possess a high carrier mobility  $\mu$  owing to low exciton binding energy, although slow recombination rates at low excitation densities aren't optimal for LED's. In addition, their inherent instability from ambient factors (humidity, oxygen, UV radiation etc.) prompted the development of a more stable perovskite structure, incorporating large organic cation spacers (such as phenethylammonium), leading to the formation of quasi-2D perovskite crystallites. In this system, charge carriers are more confined, exciton energy increases as well as the rate of carrier recombination - all beneficial for LED's.

Among the methods of fabricating quasi-2D perovskites, co-evaporation methods produce films of high quality, yet the process itself is expensive, so more cost-effective solution-based methods are frequently considered. One among them - spin coating - produces quasi-2D perovskite films with a distribution of crystallite dimensionalities  $n$ , leading to potentially unwanted non-radiative energy transfer. Therefore development of technological methods for quasi-2D perovskites is an ever-relevant topic, since it impacts the optical and electrical properties of the films.

In this Master's thesis quasi-2D lead bromide perovskites based on organic cations (small - formamidinium  $\text{FA}^+$ , large spacer - butylammonium  $\text{BA}^+$ ) -  $\text{BA}_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  - are investigated in their feasibility for LED production using spin-coating techniques, since the particular material isn't well described for this specific application in literature.

As a result, LED's emitting in the 440-570 nm spectral range have been produced. Some of the key technological factors in making feasible prototype devices included spin-coating of the PEDOT:PSS hole transport layer, working in an inert "MBraun" gas environment, preparation and spin-coating of perovskite precursors as well as thermal evaporation electron transfer (bathocuproine BCP) and insulator ( $\text{LiF}$ ) layers with the correct thickness.

After investigating the affects on the photophysical properties of simple glass substrate spin-coated perovskite layers from different technological conditions, it was concluded that the best photoluminescence quantum yield is achieved when spin coating from concentrated 0.4 M solutions of medium stoichiometry  $s = 4.5 - 8$  as well as drop-casting a generous volume of the

anti-solvent chlorobenzene during the process (at least 160  $\mu\text{l}$  for 20  $\mu\text{l}$  of precursor solution in DMSO, to ensure layer homogeneity).

The same conclusions about the best produced batch of PeLED's were made. The latter were tested using electroluminescence and voltamperimetry procedures, revealing LED turn on voltages of 5-7.5 V, appreciable EL intensity as well as ohmic conductivity of  $\sigma = 0.71\text{-}3.46 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}m^{-1}$  and space-charge limited region width of  $L = 202, 71\text{-}96$  nm.

Despite promising results, further optimisation of PeLED fabrication is needed, such as improving perovskite layer uniformity, perovskite/PEDOT:PSS interface and finding a way to reduce the anisotropy of  $n$  in perovskite layers produced from low stoichiometry  $s$  precursors.