

«Наука настоящего и будущего»

18 мая 2023, СПбГЭТУ "ЛЭТИ" С.-Петербург, Россия

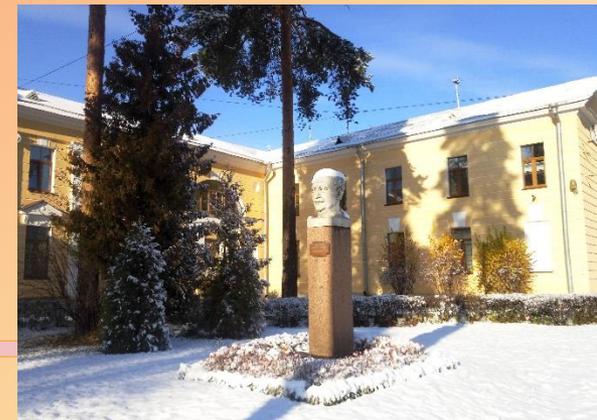
**Многофункциональные оптоэлектронные
структуры на основе
металлоорганических и неорганических
перовскитов и их композитов**

Д.ф.-м.н., профессор А.Н. Алешин

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург, Россия

Содержание

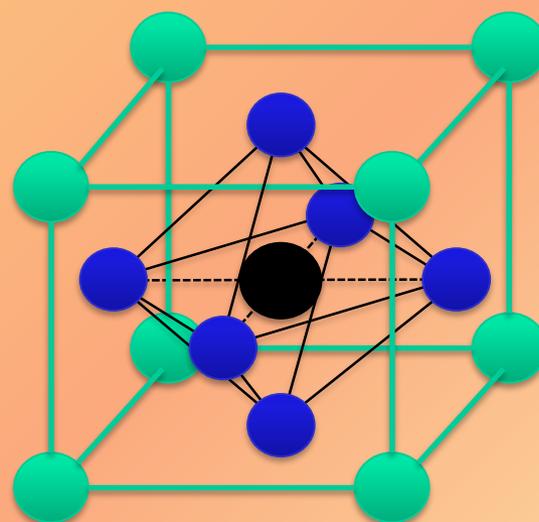
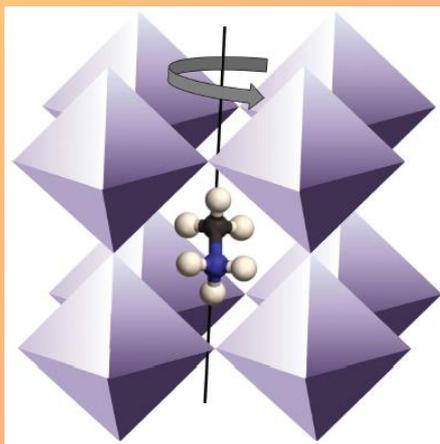
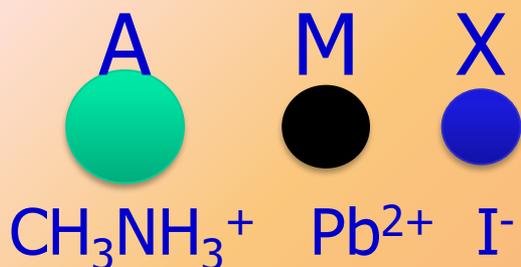
- Введение: органо-неорганические перовскиты как новое направление в производстве эффективных приборов
- Многофункциональные устройства на основе органо-неорганических перовскитов
- Светоизлучающие полевые транзисторы и др. полученные из растворимых компонентов
- Резюме и выводы



Металлоорганические галогенидные перовскиты

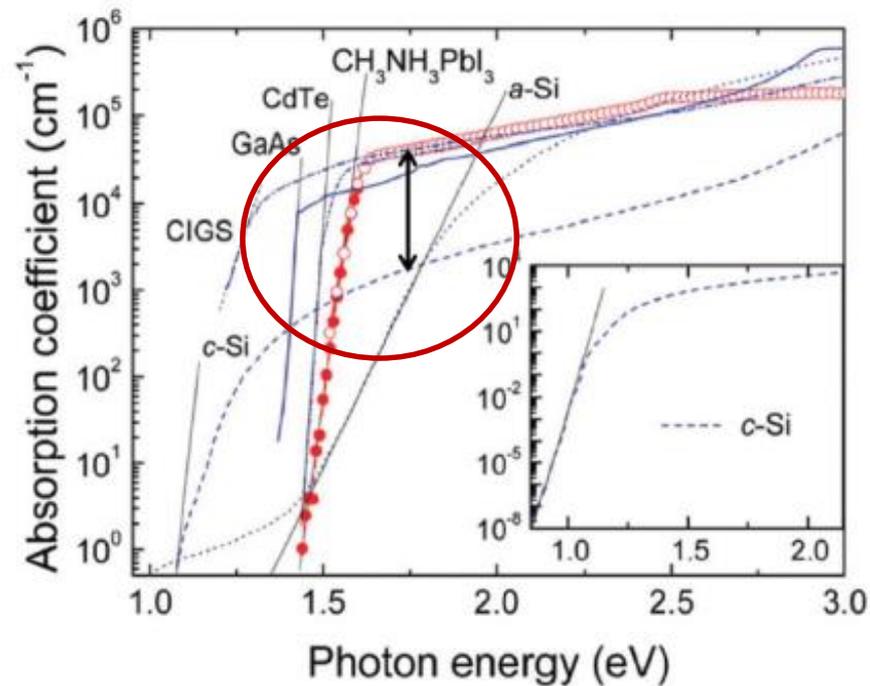
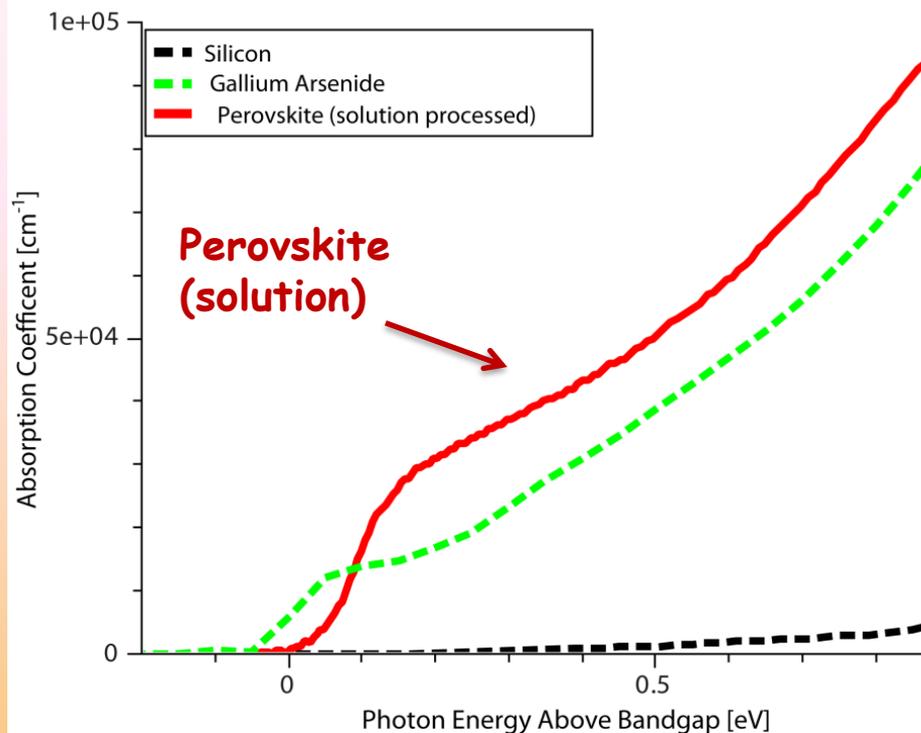
Общая формула AMX_3

$CH_3NH_3MX_3$ ($M = Pb, Sn, X = Cl, Br, I$)



Methylammonium (MA)
- lead-iodide

Металлоорганические перовскиты поглощают свет в видимом диапазоне спектра

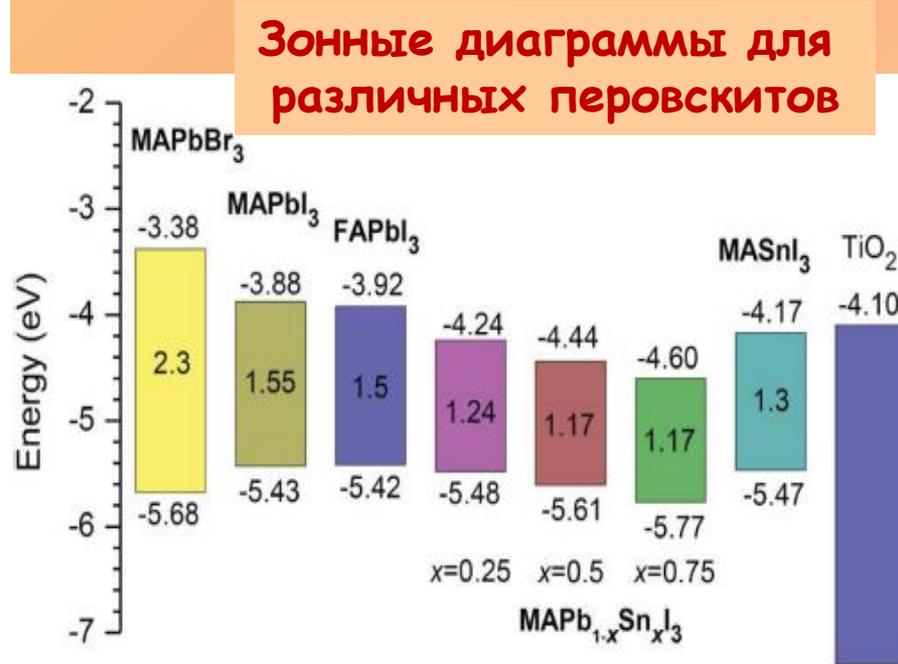
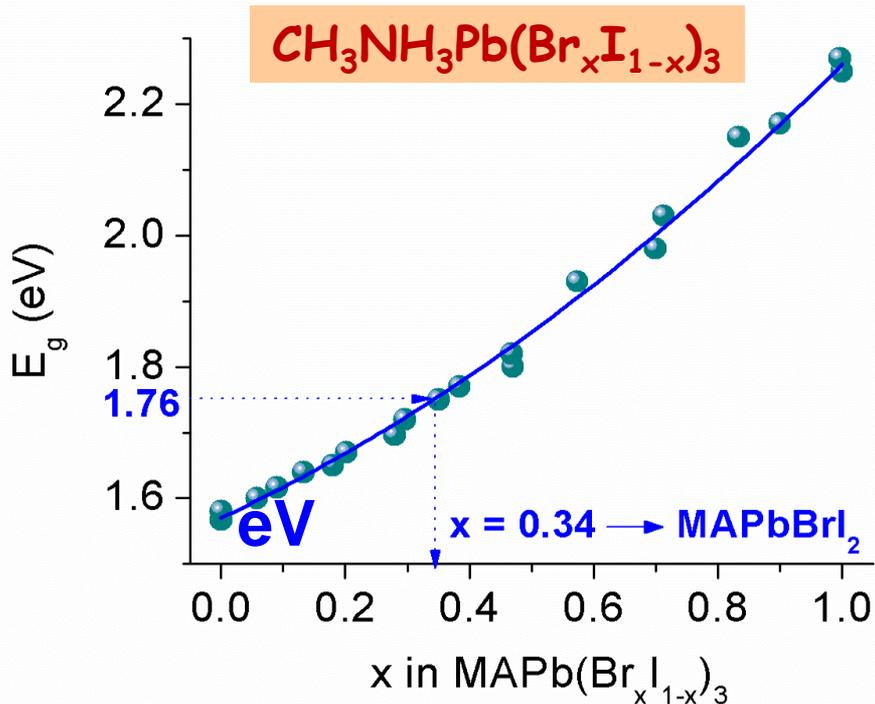


S. De Wolf et al., J. Phys. Chem. Lett., 2014, 5, 1035–1039.

Коэффициент поглощения перовскитов в 20 раз выше, чем у кремния.

Ширина запрещенной зоны перовскитов может варьироваться путем химического замещения

Ширину запрещенной зоны можно менять от 1.57 eV до 2.23 eV заменив Br на I в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$

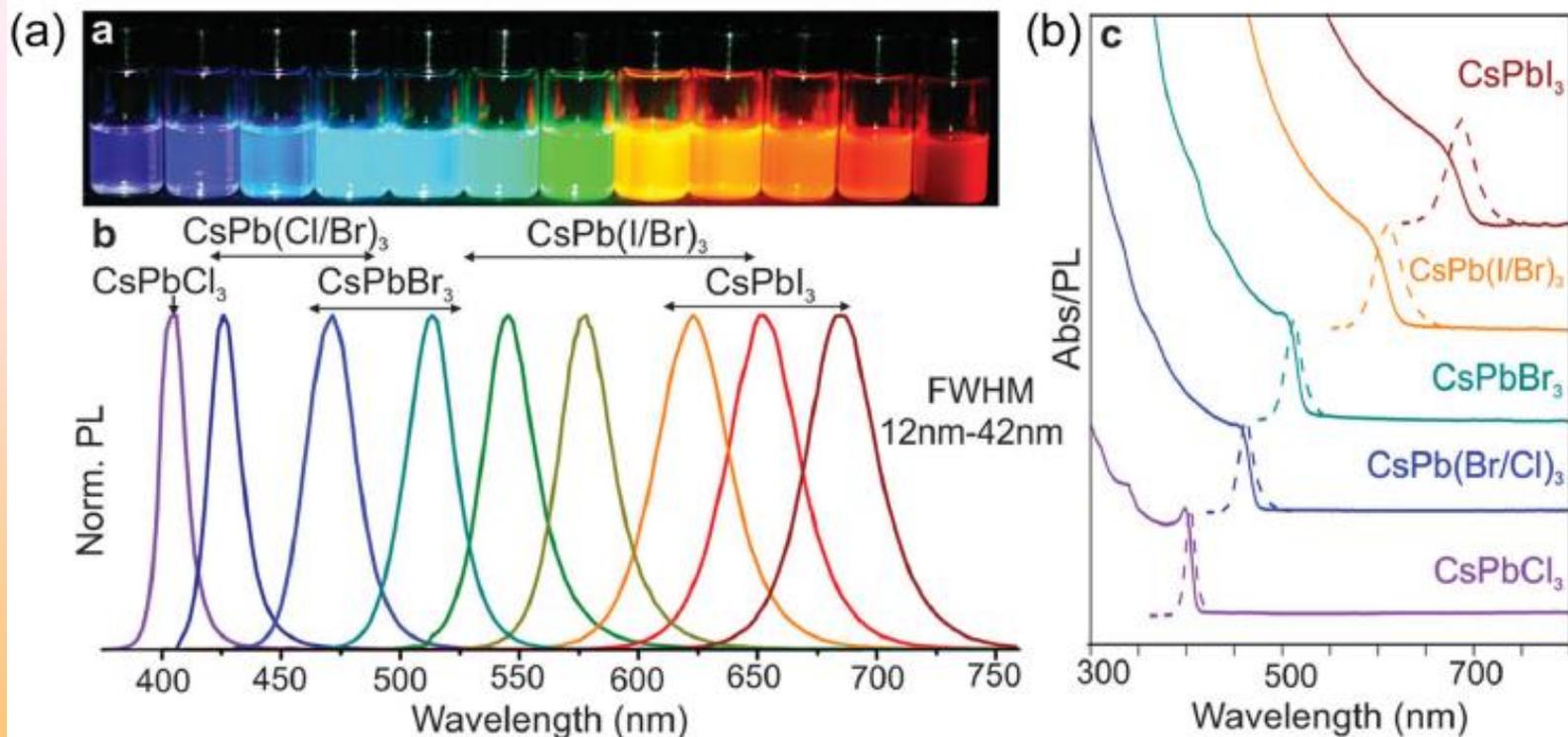


$E_g = 1.3 - 2.3 \text{ eV}$

MA - CH_3NH_3
FA - $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$

Перовскитные нанокристаллы (НК)

Основные преимущества НК - лучшая стабильность и высокая интенсивность излучения

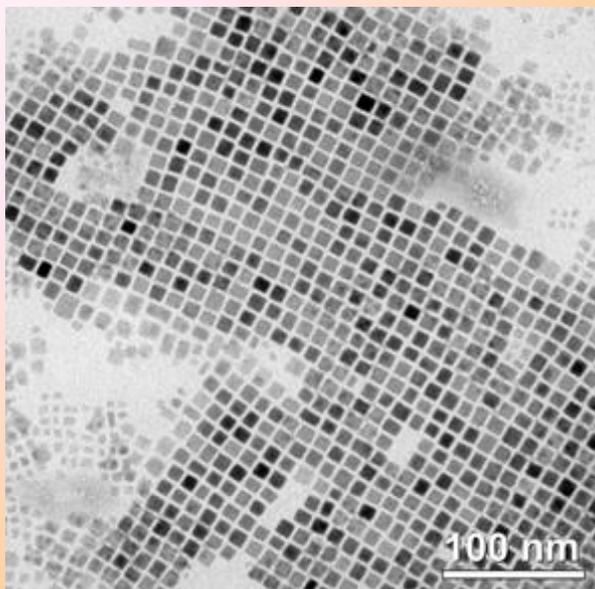


Колоидные растворы перовскитных НК CsPbX₃ (X = Cl -, Br -, and I -) с настраиваемой шириной запрещенной зоны, охватывающей весь видимый спектр

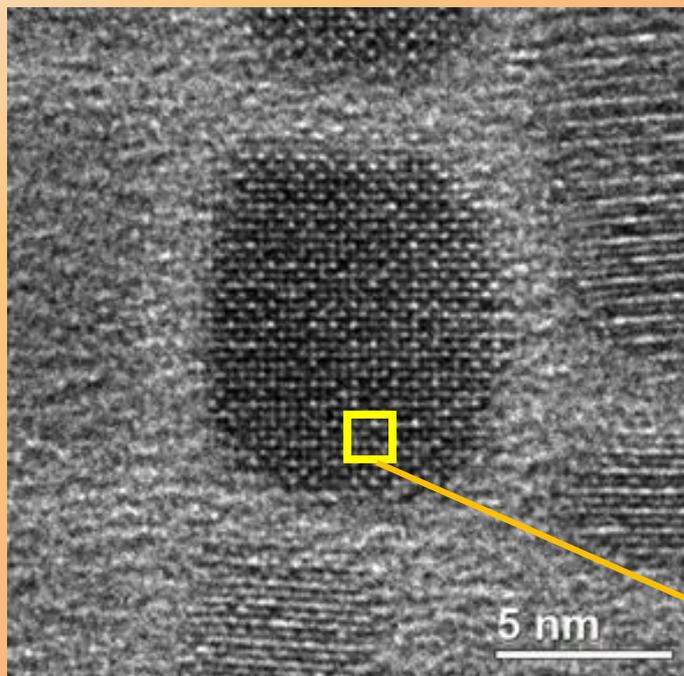
Типичные спектры ФЛ и поглощения коллоидных растворов НК перовскитов

TEM и HRTEM пленок CsPbBr₃ НК

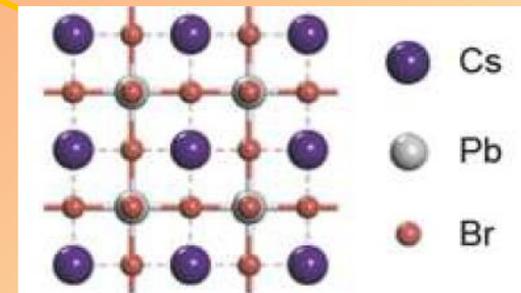
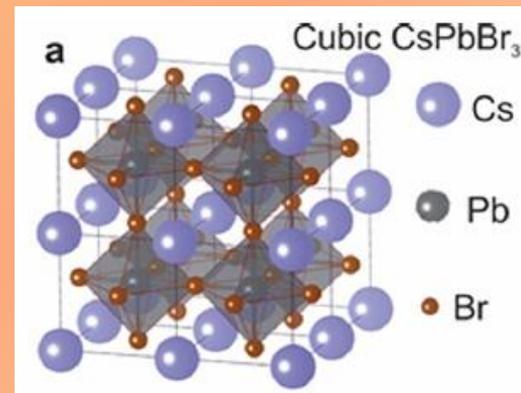
TEM CsPbBr₃ НК



HRTEM CsPbBr₃ НК



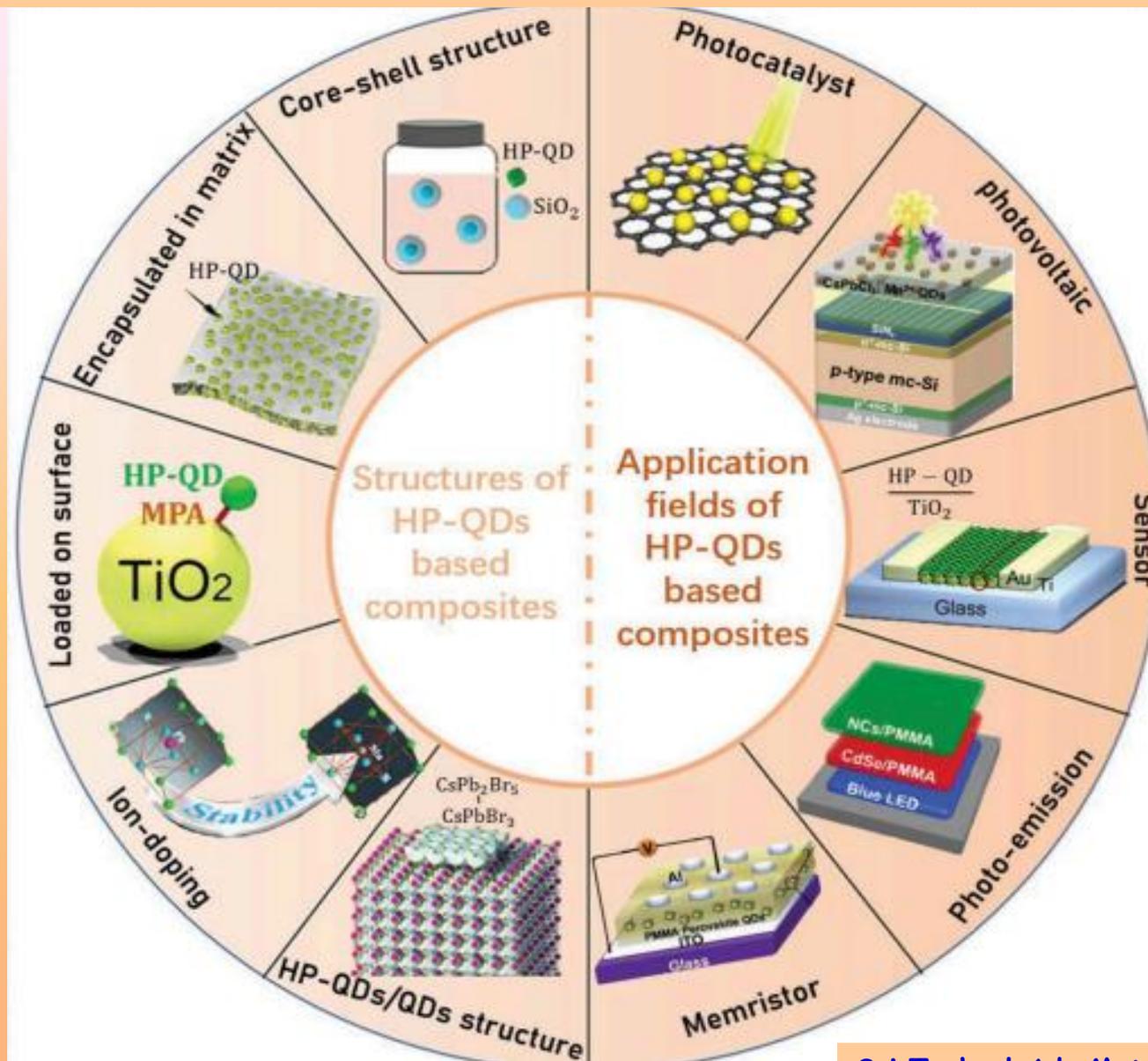
Schematic of the cubic perovskite CsPbBr₃ NC lattice



Размеры CsPbBr₃ НК ~ 10 - 15 nm

TEM measurements were performed using a Jeol JEM-2100F (accelerating voltage 200 kV, point-to-point resolution 0.19 nm)

Области применения галогенидных перовскитов, НК и их КОМПОЗИТОВ



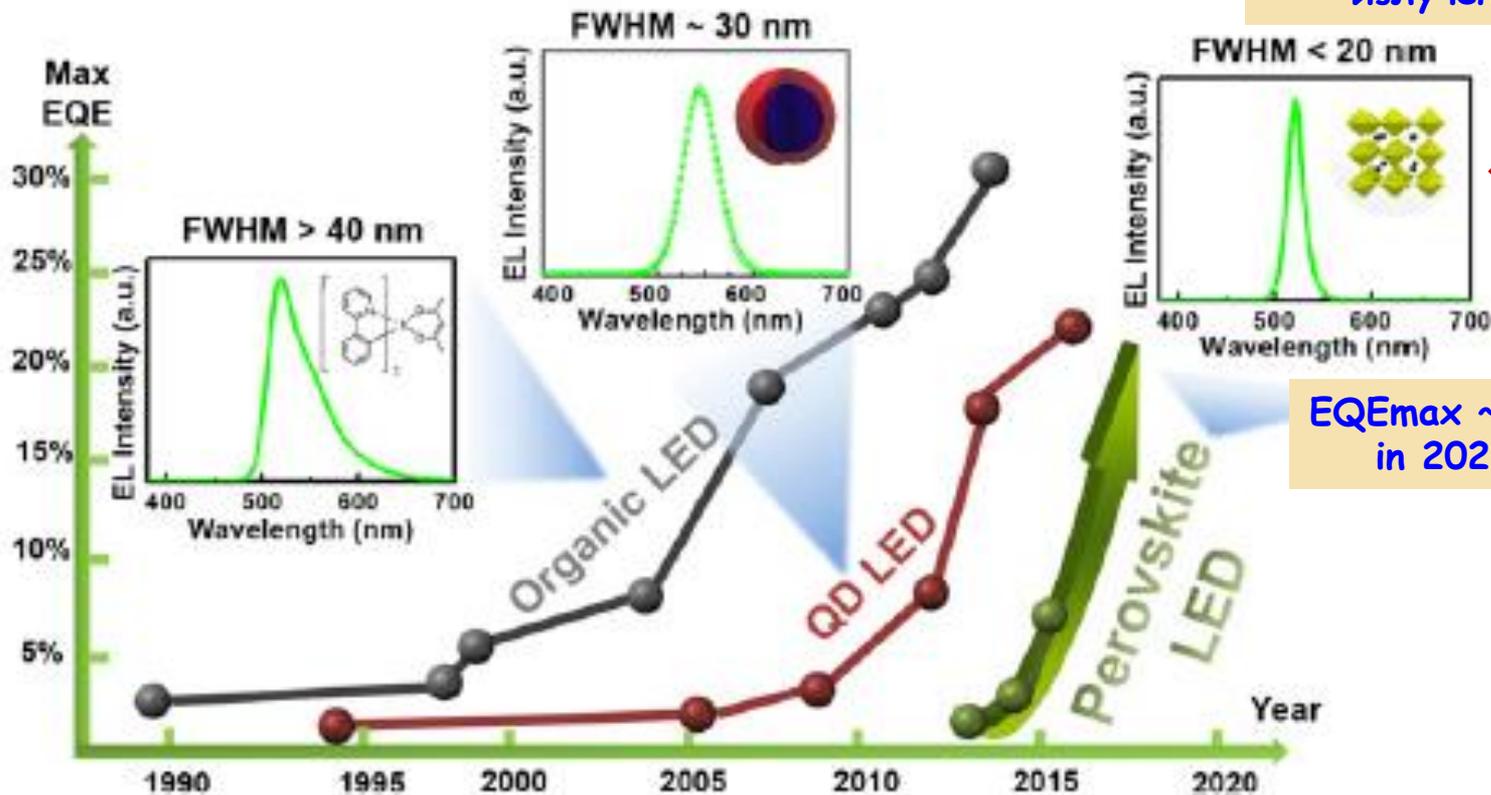
Прогресс в области разработки LEDs

High Efficiency Display
High efficiency & High resolution



Vivid Display
High color-purity & Natural color

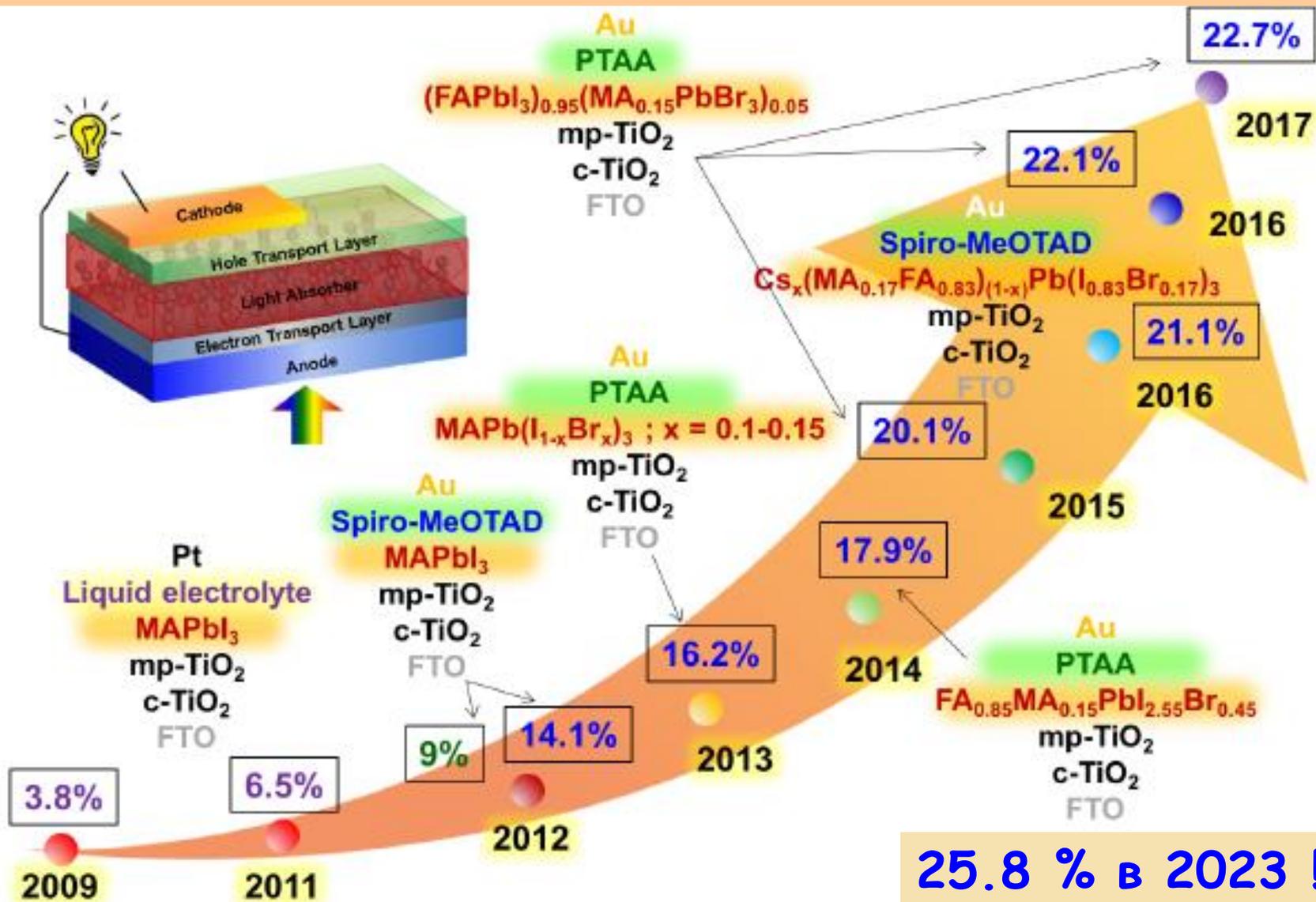
Очень узкая линия излучения!



EQEmax ~ 27,5%
in 2021 !

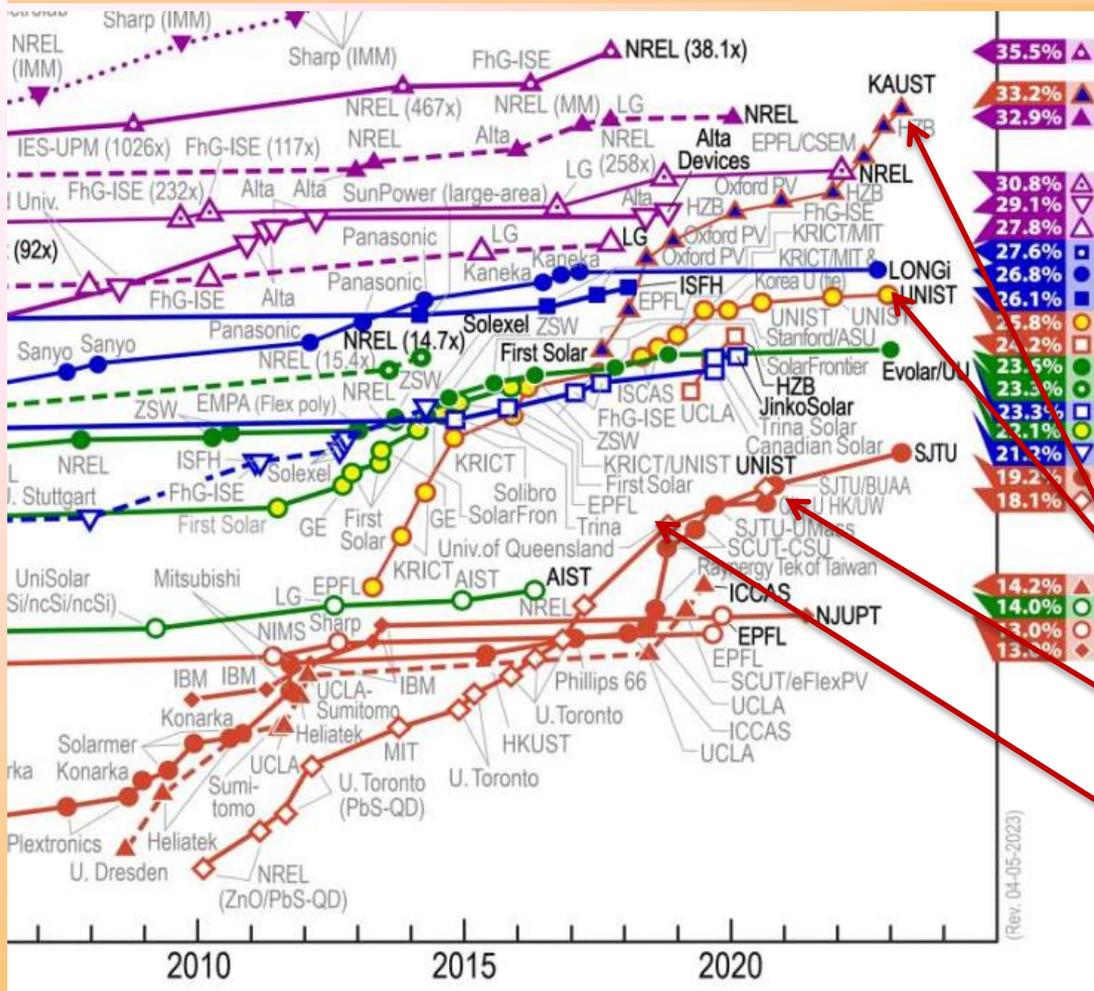
FWHM — full width at half maximum

Солнечные элементы на основе металлоорганических перовскитов



25.8 % в 2023 !

Эффективность перовскитных и кремниевых солнечных элементов

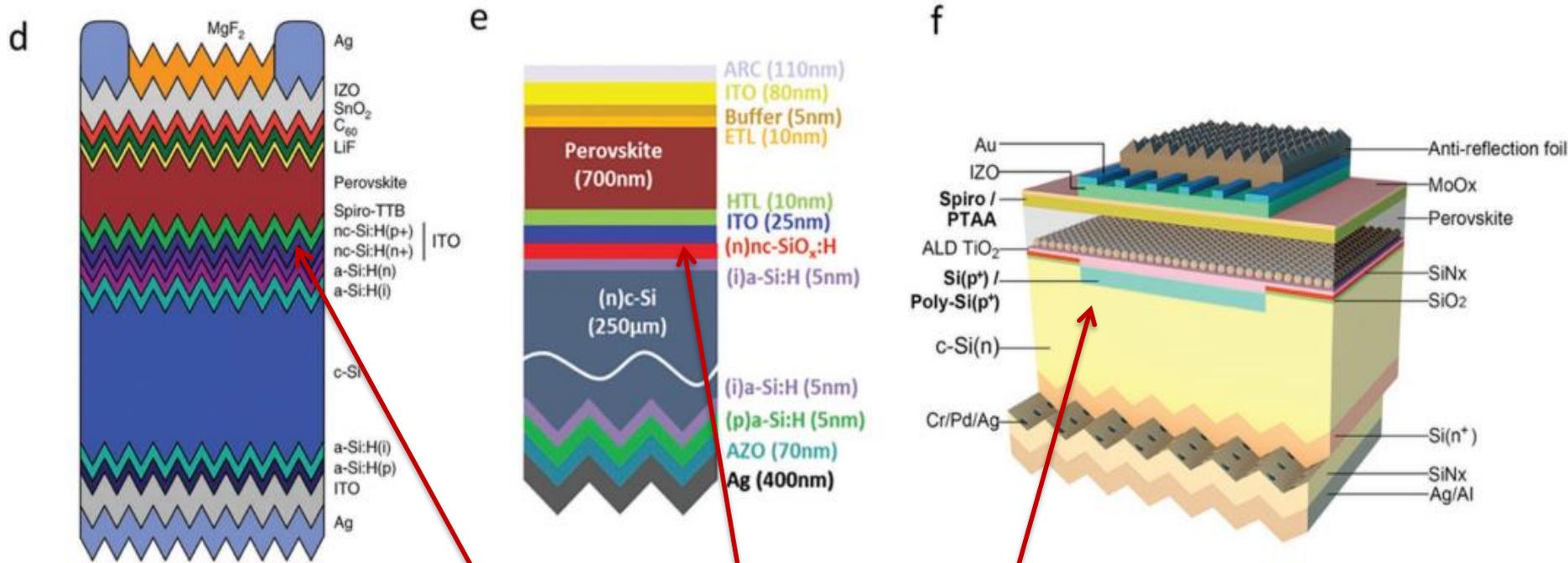


- ### Crystalline Si Cells
- Single crystal (concentrator)
 - Single crystal (non-concentrator)
 - Multicrystalline
 - Silicon heterostructures (HIT)
 - ▽ Thin-film crystal

- ### Emerging PV
- Dye-sensitized cells
 - Perovskite cells
 - ▲ Perovskite/Si tandem (monolithic)
 - Organic cells
 - ▲ Organic tandem cells
 - ◆ Inorganic cells (CZTSSe)
 - ◇ Quantum dot cells (various types)
 - Perovskite/CIGS tandem (monolithic)

25.8 % в 2023 !

Монолитные перовскитные/Si тандемные солнечные элементы (PCE = 33,2 % 2023!)



Дизайн тандемного солнечного элемента перовскит/кремний на основе каждой структуры:

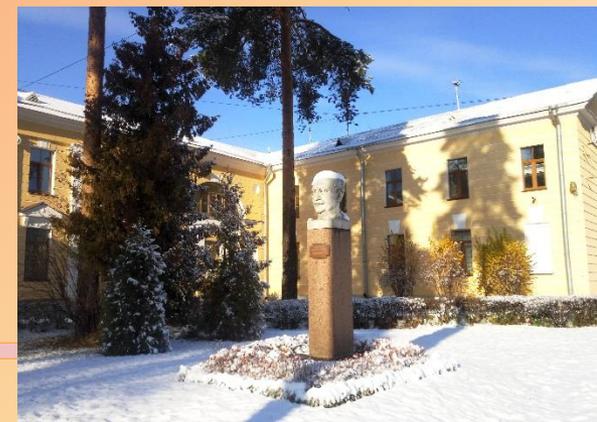
- Туннельный слой из $nc-Si:H(n+)/nc-Si:(p+)$ для подключения полностью текстурированного HIT Si нижней подъячейки и $p-i-n$ перовскит верхней подъячейки
- Тандем с рекомбинационным слоем ITO, связывающий нижний кремниевый элемент HIT с плоской лицевой стороной и верхнюю ячейку перовскита $p-i-n$
- Безмежслойный тандем с плоским гомопереходом или пассивирующей нижней ячейкой поли-Si/SiOx и перовскитовой ячейкой $n-i-p$

Максимальные параметры устройств на основе перовскитных материалов

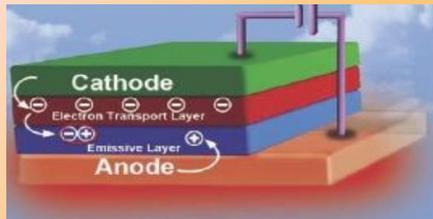
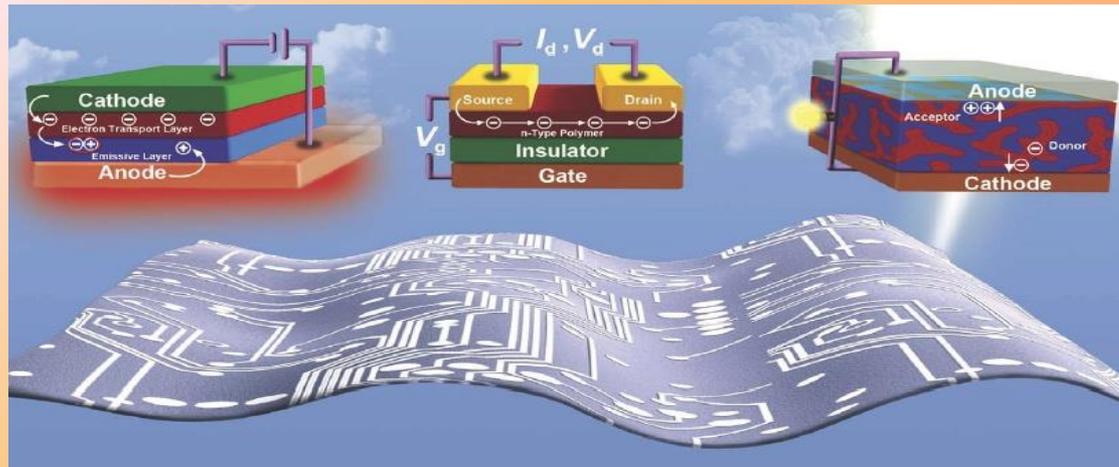
- Солнечные элементы, PCE ~ 25.8 % in 2023 !
- Монолитные перовскитные/Si тандемные солнечные элементы PCE ~ 33,2 %
- Светодиоды, EQEmax ~ 27,5%
- Полевые транзисторы, подвижность $\mu_{\text{FET}} \sim 10\text{-}20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
- Ячейки памяти RRAM – мемристоры, резистивное переключение с произвольным доступом (РТППД)

Содержание

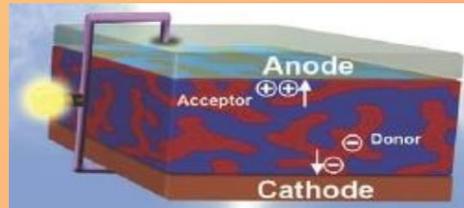
- Введение: органо-неорганические перовскиты как новое направление в производстве эффективных приборов
- Многофункциональные устройства на основе органо-неорганических перовскитов
- Светоизлучающие полевые транзисторы и др. полученные из растворимых компонентов
- Резюме и выводы



Следующий шаг - многофункциональные оптико-электронные устройства (МФУ) на основе органико-неорганических перовскитных материалов

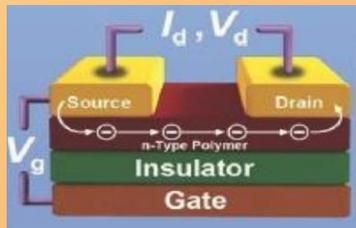


+

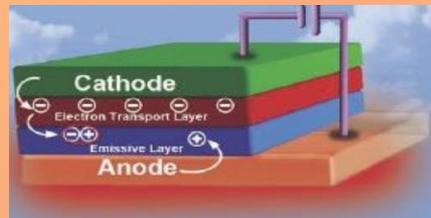


=

**МФУ - Светоизлучающий
солнечный элемент**



+



=

**МФУ - Светоизлучающий
полевой транзистор**

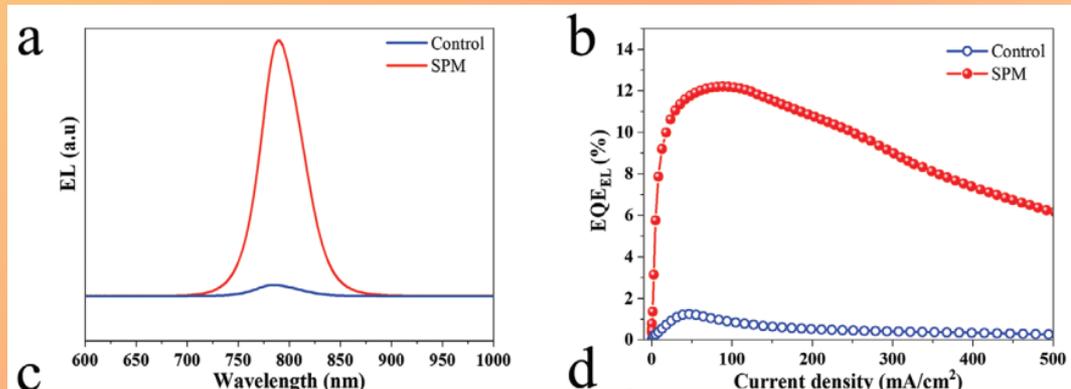
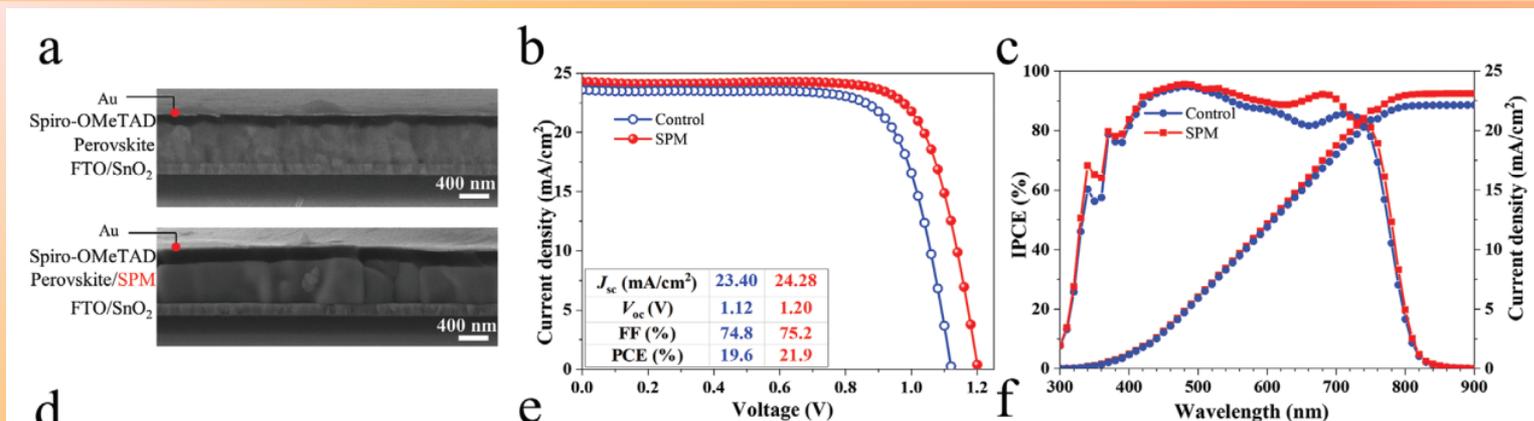
МФУ на основе металлоорганических перовскитов

Perovskite Bifunctional Diode with High Photovoltaic and Electroluminescent Performance by Holistic Defect Passivation

Z. Liu et al., *Small* 2022, 18, 2105196

SC с PCE \approx 22%, с максимальным напряжением холостого хода (V_{oc}) 1,20 В.
LED - максимальная внешняя квантовая эффективность EL (EQEEL) = 12,2%.

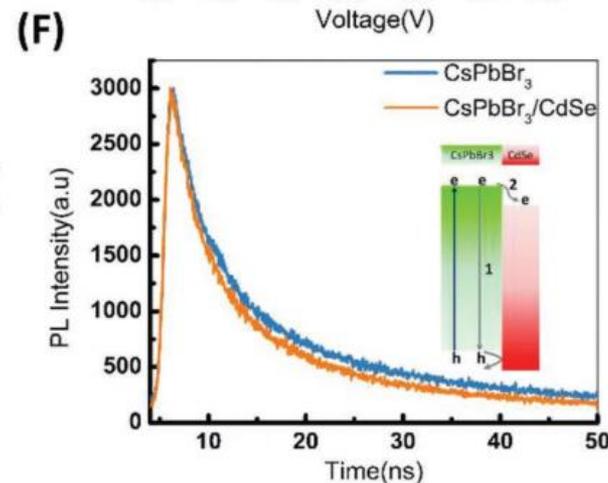
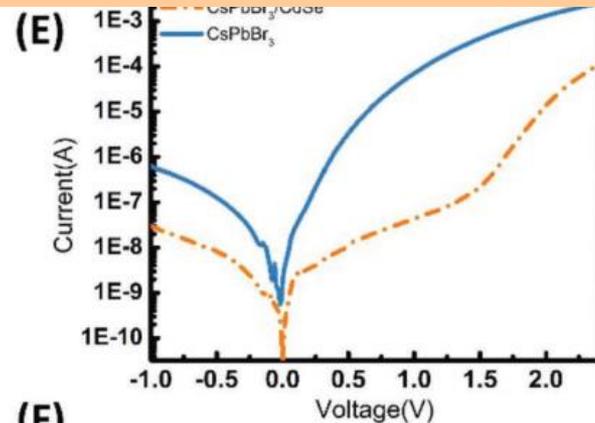
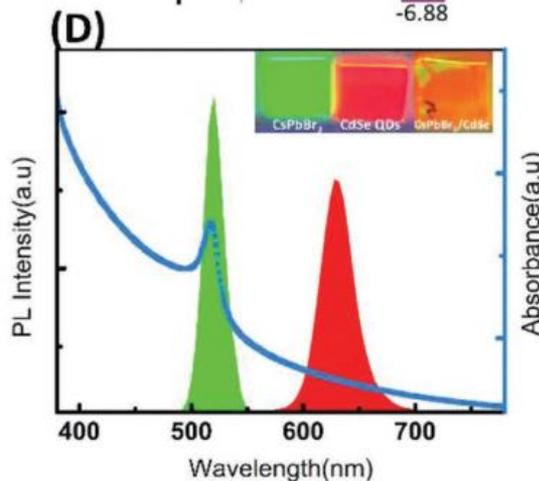
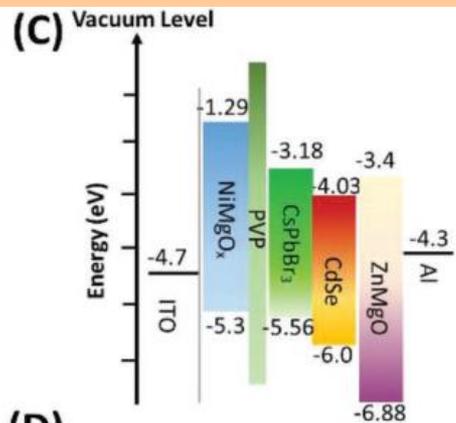
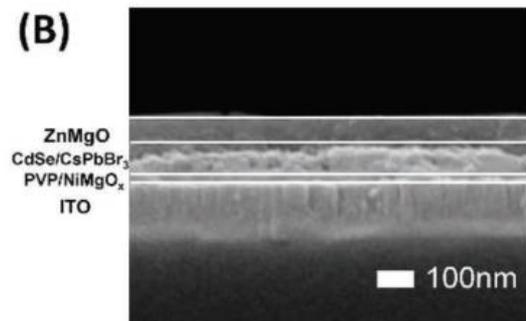
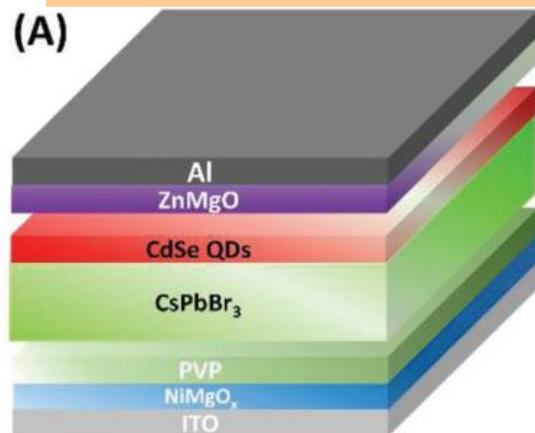
Fabricated, assisted by 3-sulfopropyl methacrylate potassium salt (SPM)



Multifunctional Optoelectronic Device Based on an Asymmetric Active Layer Structure *B. Ren et al., Adv. Funct. Mater. 2019, 1807894*

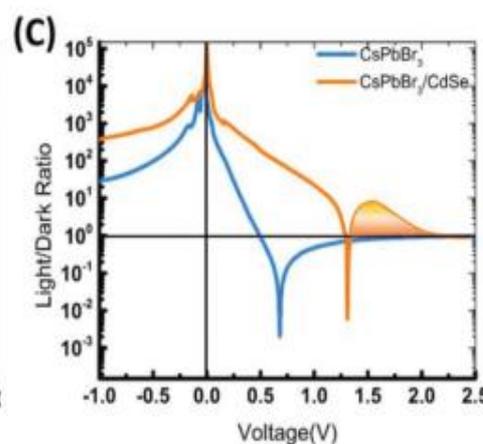
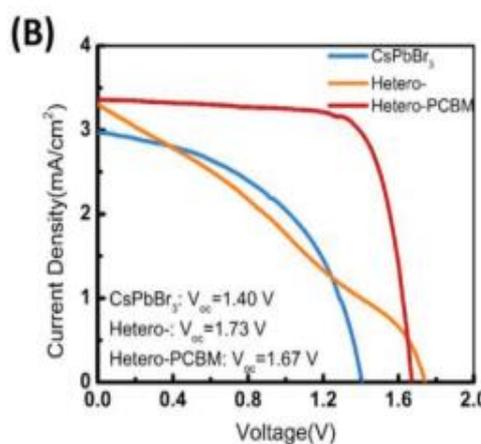
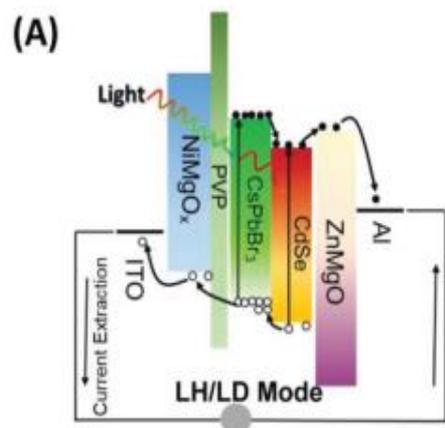
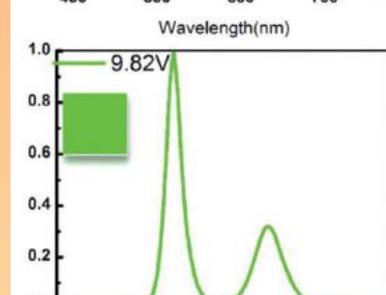
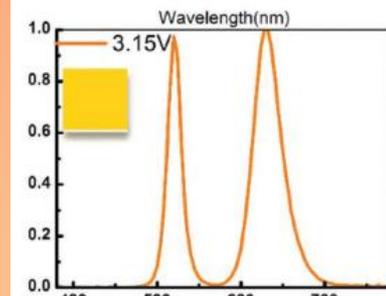
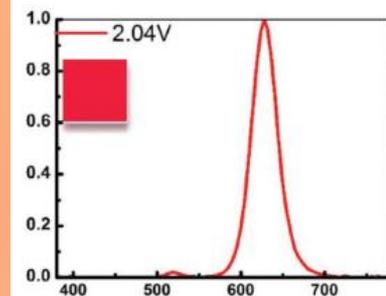
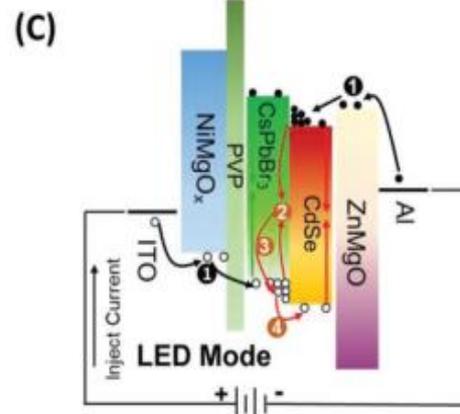
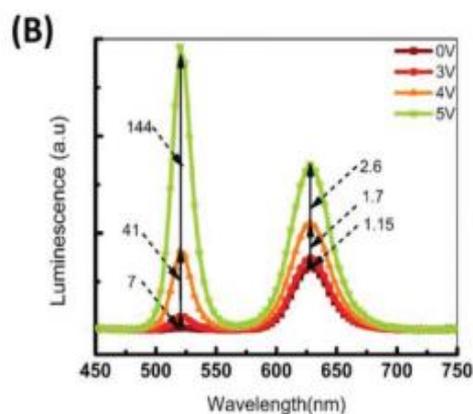
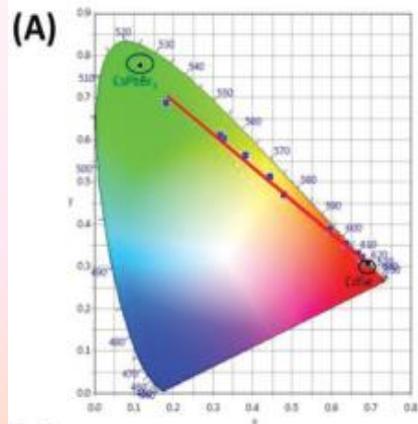
Продемонстрирован гибридный гетеропереход, образованный между перовскитом галогенида CsPbBr_3 и квантовыми точками халькогенида. Управляемый напряжением многоцветный светодиод + солнечный элемент с очень высоким фотонапряжением + сверхбыстрый фоточувствительный детектор.

С использованием нанокристаллов неорганического перовскита+ CdSe QDs



Multifunctional Optoelectronic Device Based on an Asymmetric Active Layer Structure

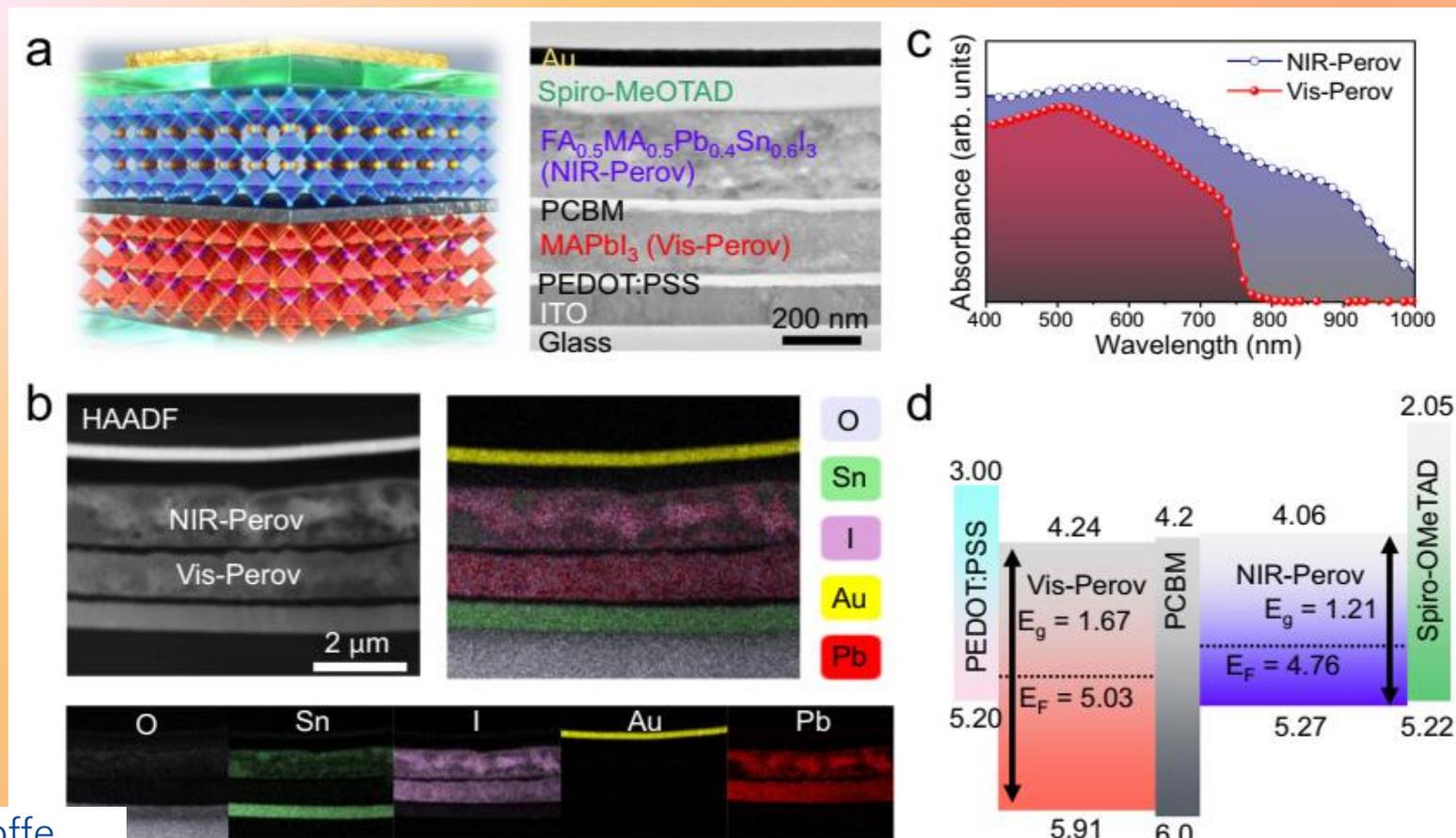
B. Ren et al., Adv. Funct. Mater. 2019, 1807894



Perovskite multifunctional logic gates via bipolar photoresponse of single photodetector

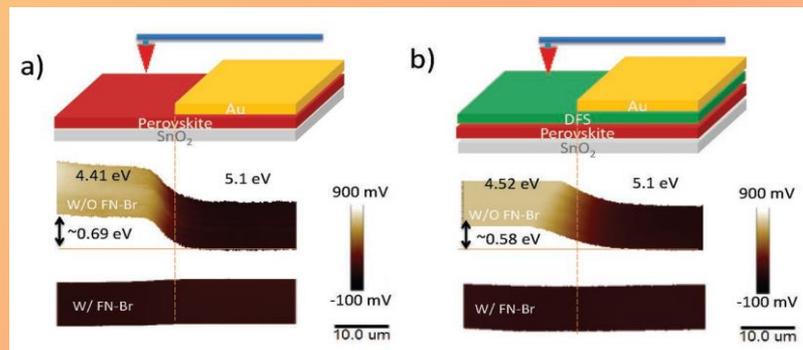
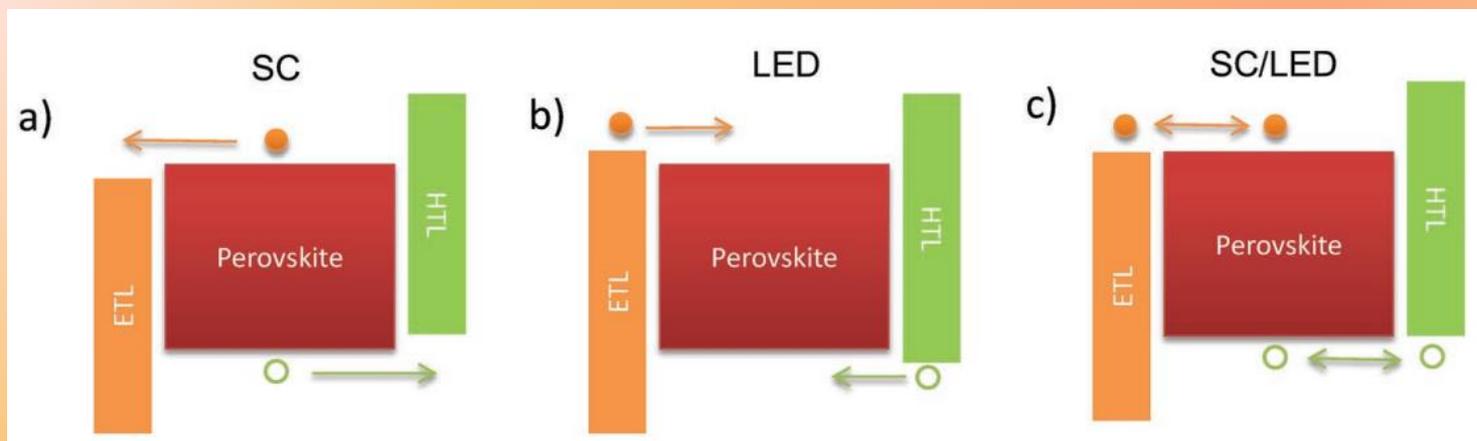
W. Kim et al., *NATURE COMMUNICATIONS* | (2022) 13:720

Получены оптоэлектронные логические элементы (ОЭЛГ) с использованием фотодиодов. Универсальный ОЭЛГ на основе характеристик биполярного спектрального фотоотклика перовскитного фотоприемника с автономным питанием, имеющего встречно-параллельную p+-i-n-r-p+ диодную структуру



Perovskite Bifunctional Device with Improved Electroluminescent and Photovoltaic Performance through Interfacial Energy-Band Engineering, *J. Xie et al, Adv. Mater.2019,31,1902543*

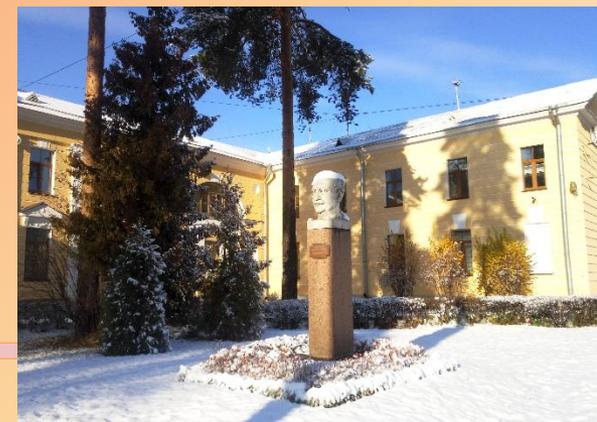
Инженерия межфазных энергетических зон между перовскитом и транспортным слоем дырок (HTL) проведена для уменьшения потерь энергии. Авторы изменяют поверхность перовскита n-типа в р-тип, чтобы сформировать четко определенный N-I-P-гетеропереход. Это обеспечивает высокую эффективность до 21,54% (сертифицировано 20,24%) и внешнюю квантовую эффективность 4,3% EL.



dopant-free
spiro-OMeTAD
(DFS) as HTLs

Содержание

- Введение: органо-неорганические перовскиты как новое направление в производстве эффективных приборов
- Многофункциональные устройства на основе органо-неорганических перовскитов
- Светоизлучающие полевые транзисторы и др. полученные из растворимых компонентов
- Резюме и выводы



Светоизлучающие полевые фототранзисторы

СИ-ПТ совмещают свойства ПТ и СИД !

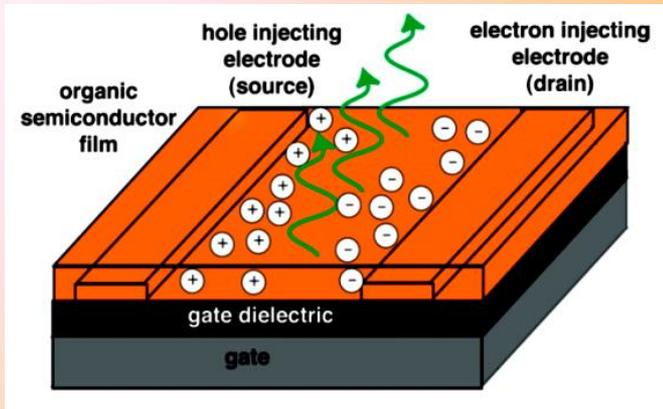
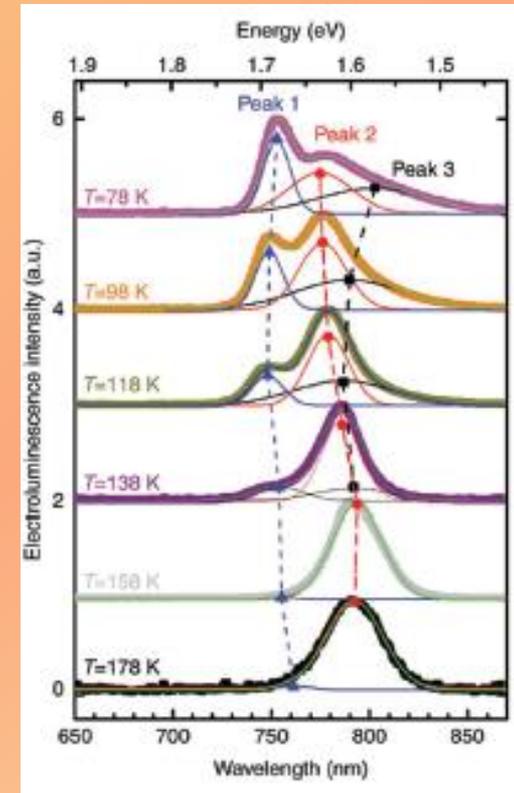
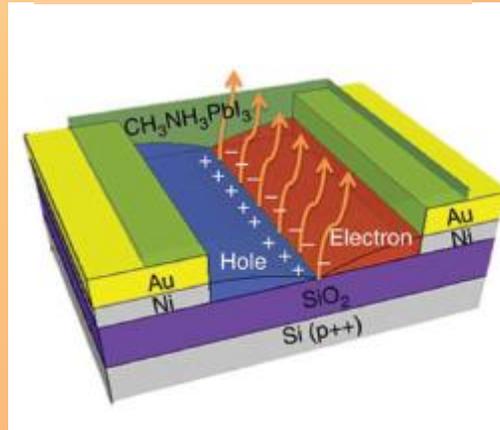


Схема MAPbI₃ СИ-ПТ

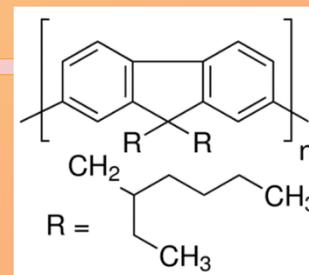
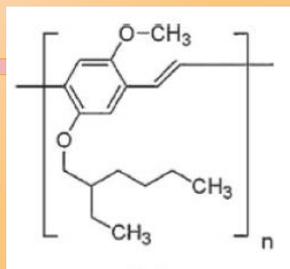
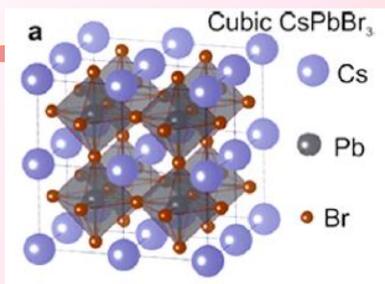


- Работает как в униполярном так и в амбиполярном режимах
- «р-п переход», управляемый напряжением затвора
- Излучение света - из области перекрытия инжектированных носителей

Однако в первых работах такие СИ-ПТ не излучали свет при температуре 300 К! (из-за дрейфа ионов)

Спектры ЭЛ MAPbI₃ СИ-ПТ При T от 78 до 178 К

Светоизлучающие транзисторные структуры



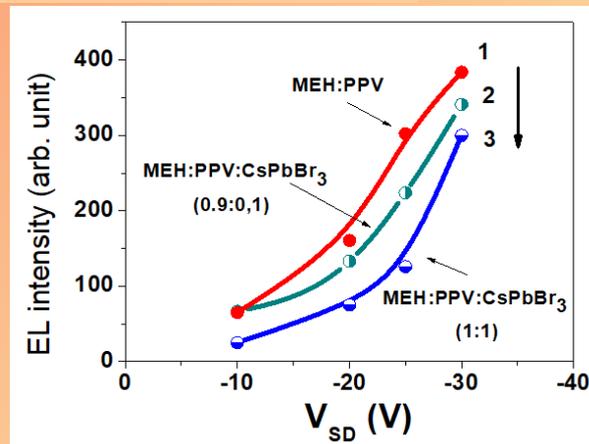
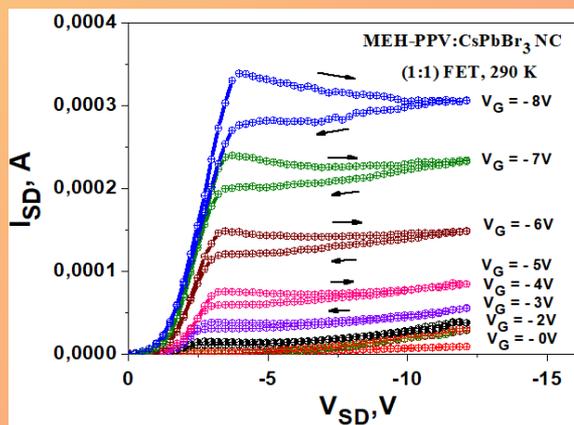
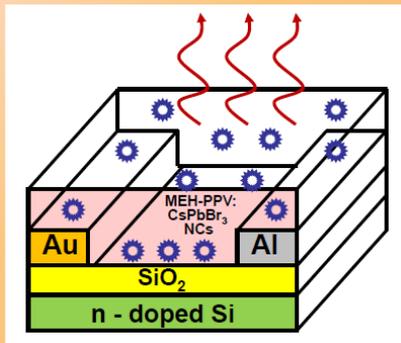
CsPbBr₃ (I₃) $E_g \sim 2.75$ eV (1.8 eV)

MEH-PPV $E_g \sim 2.24$ eV

PFO $E_g \sim 2.7$ eV

Введение НК неорганических перовскитов CsPbI₃ и CsPbBr₃ в матрицу полупроводниковых растворимых полимеров уменьшает гистерезис ВАХ, повышает подвижность носителей заряда, увеличивает стабильность композитов !

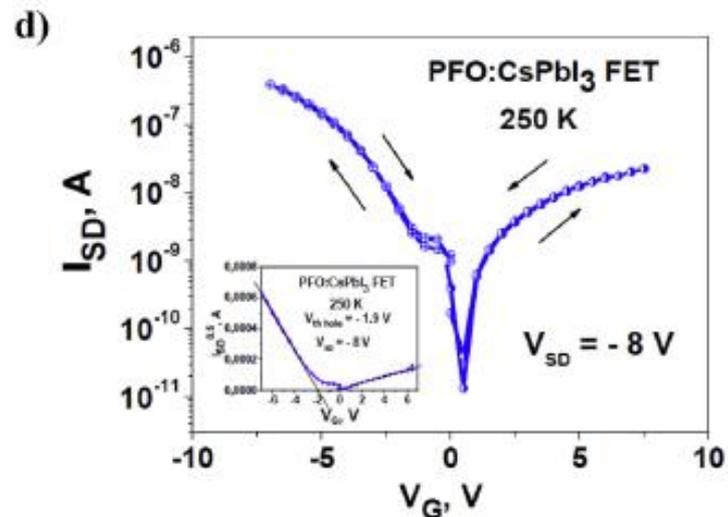
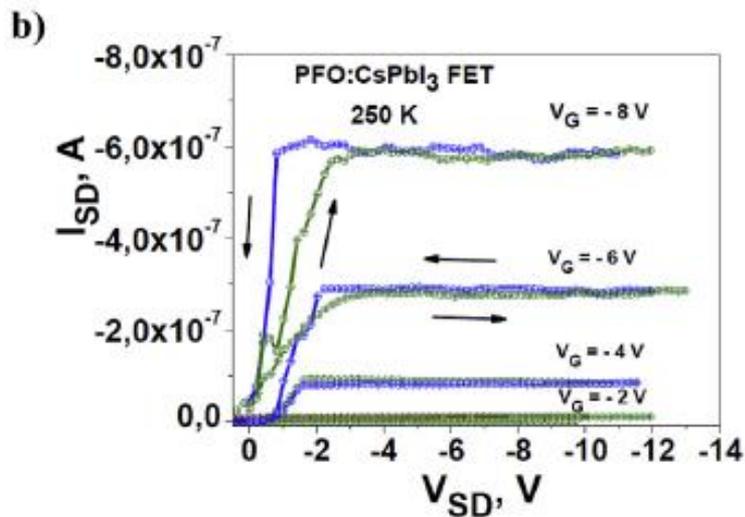
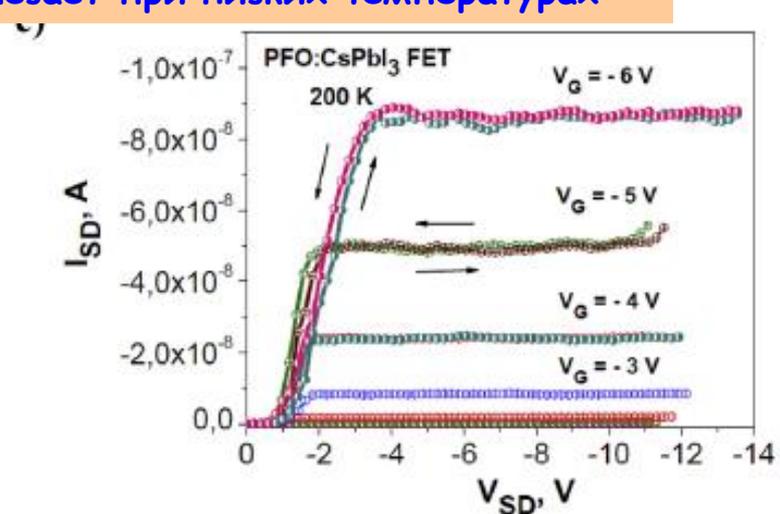
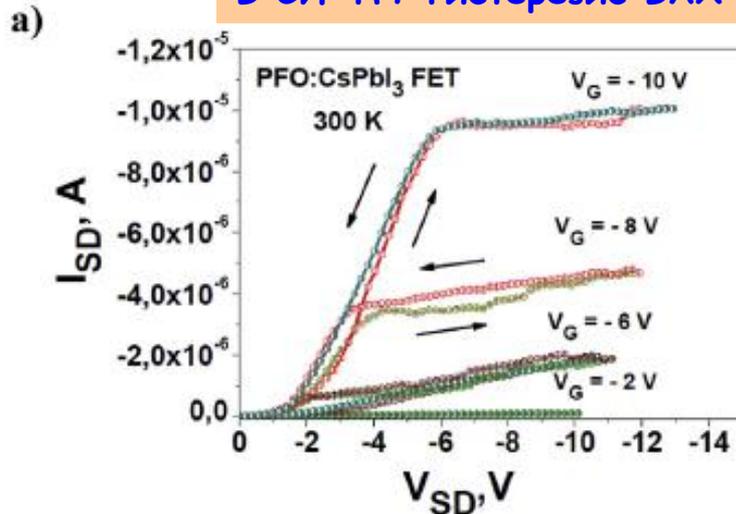
Светоизлучающий композитный полевой транзистор



СИ-ПТ совмещает функции переключения транзистора и эмиссии светодиода (МЭУ)

Выходные и передаточные ВАХ PFO:CsPbI₃ ПТ

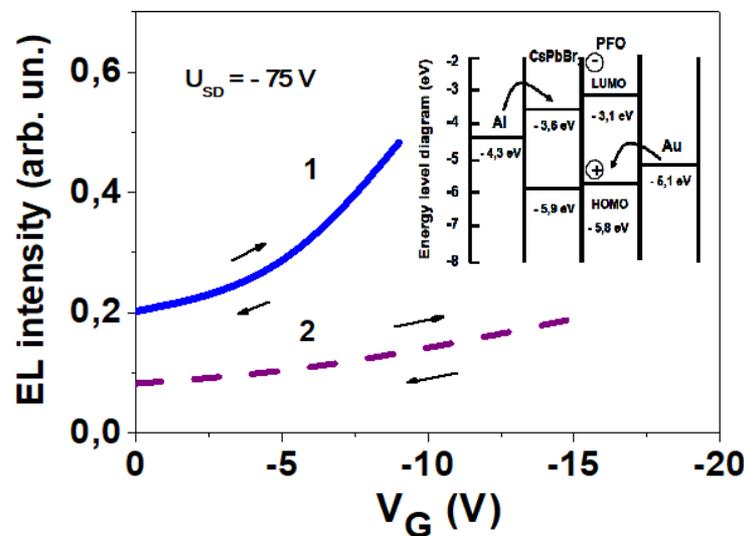
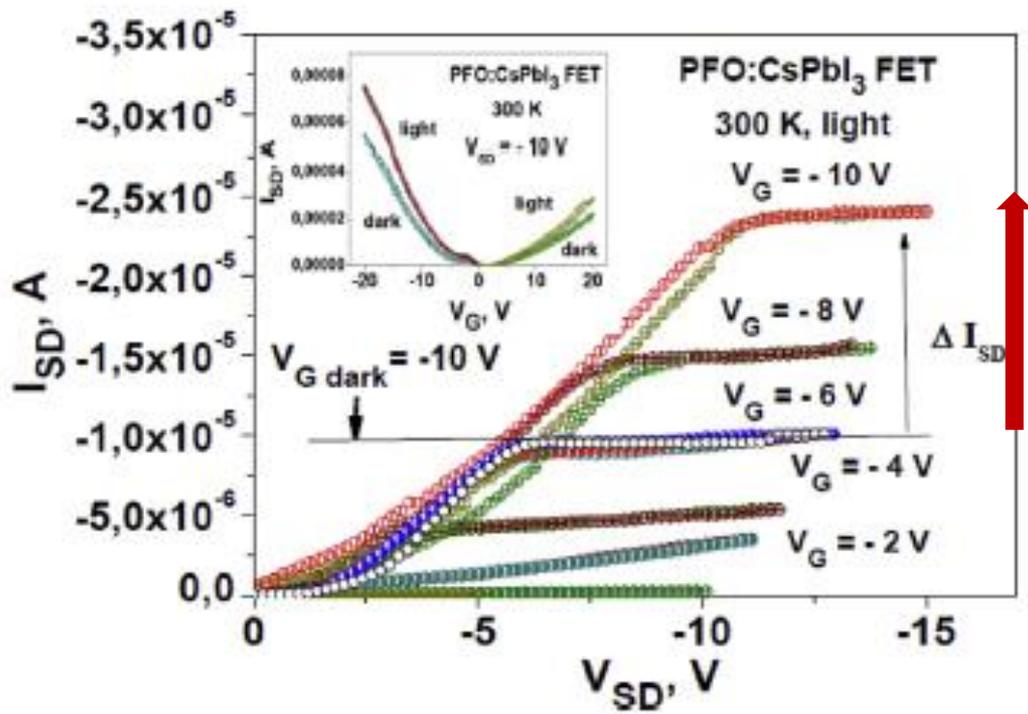
В СИ-ПТ гистерезис ВАХ исчезает при низких температурах



$\mu_{FET\ holes}$

~ 0.24 cm²/Vs (T = 300 K) and $\sim 5.5 \cdot 10^{-5}$ cm²/Vs (T = 100 K)

Светоизлучающие полевые фототранзисторы на основе PFO:CsPbI₃ и PFO:CsPbBr₃

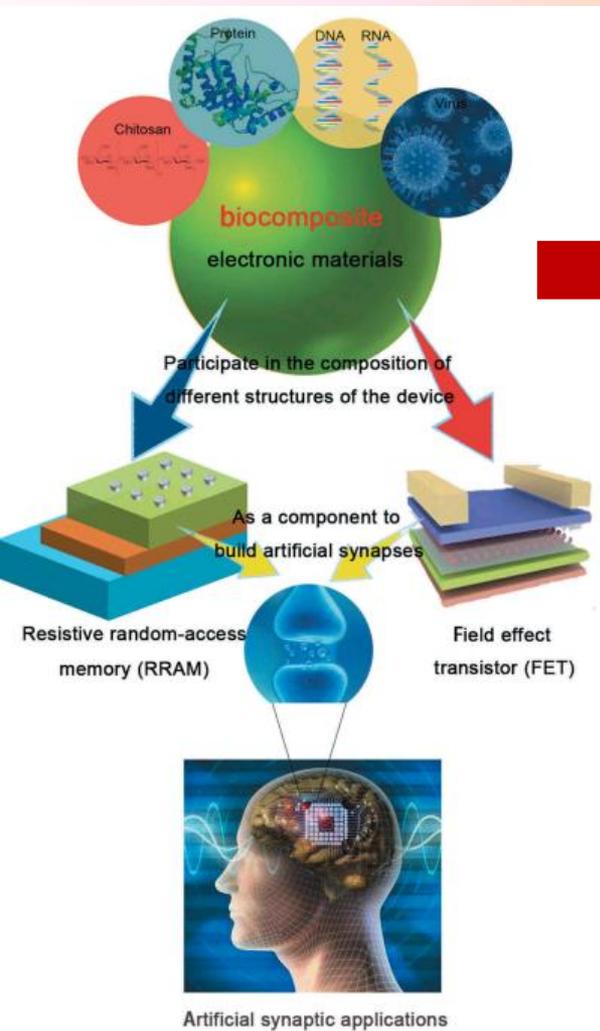


I_{SD} растет в 2 раза после облучения!

Инт. ЭЛ от V_G для PFO:CsPbBr₃ и PFO:CsPbI₃ СИ-ОПТ

**ПТ на основе PFO:CsPbI₃ (CsPbI₃ NC ~ 30 мас. %) при отрицательном V_G при 300 К при облучении имитатором солнечного света
МФУ - ОПТ, СИ-ОПТ, фотоПТ**

Моделирование синапсов с помощью ячеек памяти и полевых транзисторов на основе перовскитов

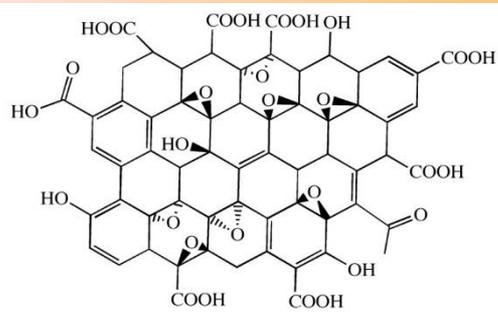
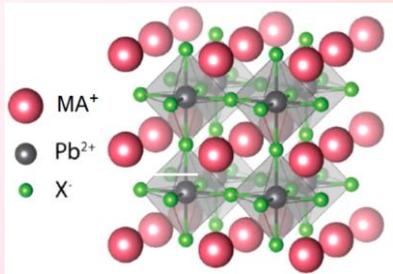


Sci. Technol. Adv. Mater. 21 (2020) 101

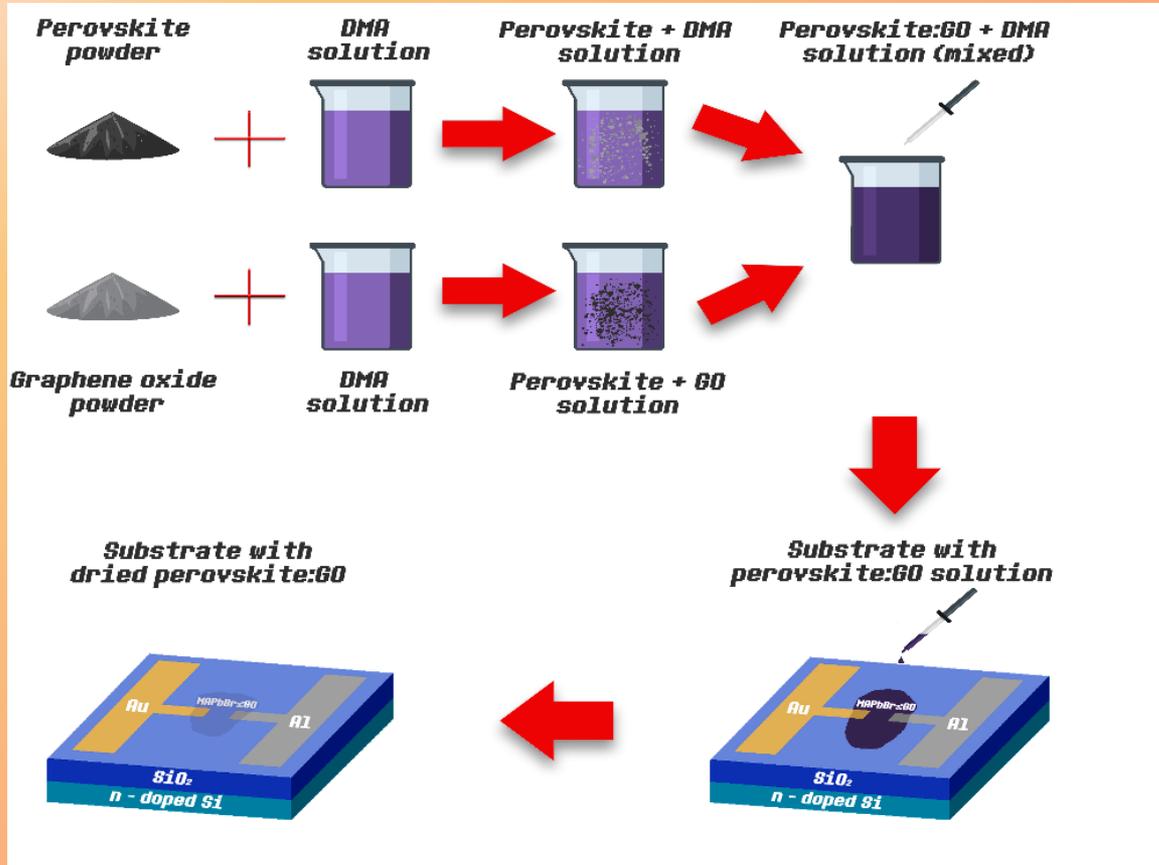


Построение запоминающих устройства основе перовскитных композитных материалов для моделирования искусственных синапсов

Мемристоры для нейроморфных операций, моделирование искусственного интеллекта



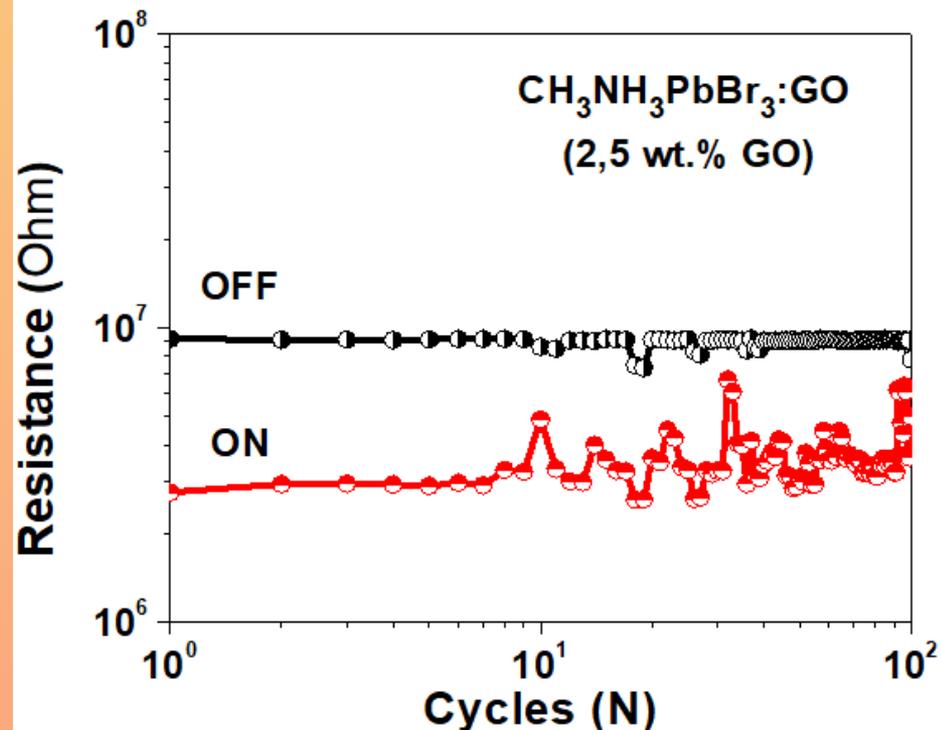
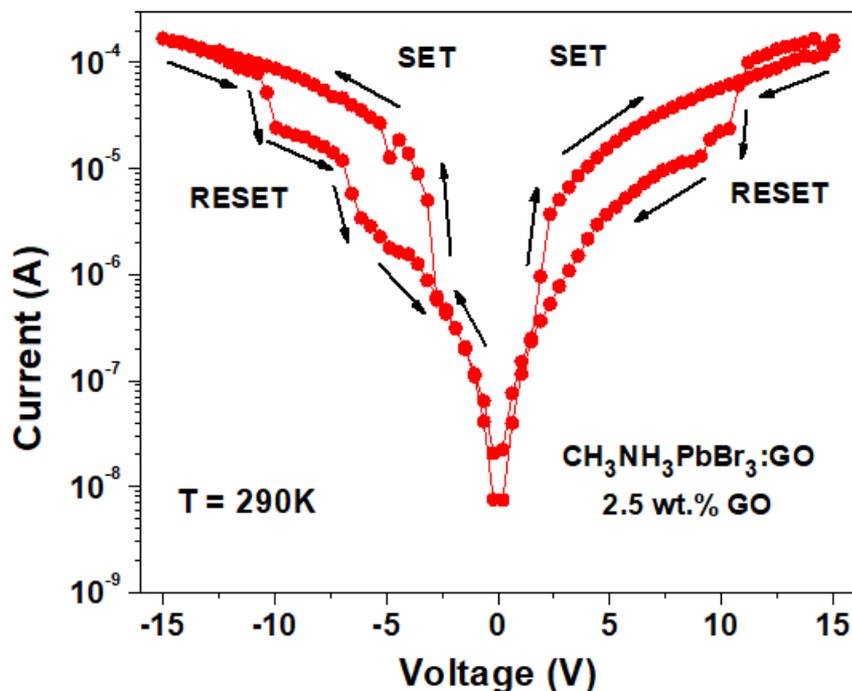
оксид графена (GO)



Технология получения пленок металлоорганических перовскитов: $CH_3NH_3PbBr_3$ и $CH_3NH_3PbI_3$ с частицами оксида графена для ячеек памяти

Эффекты переключения в пленках металл-органических перовскитов в частицами GO

Композиты металлоорганических перовскитов с частицами оксида графена

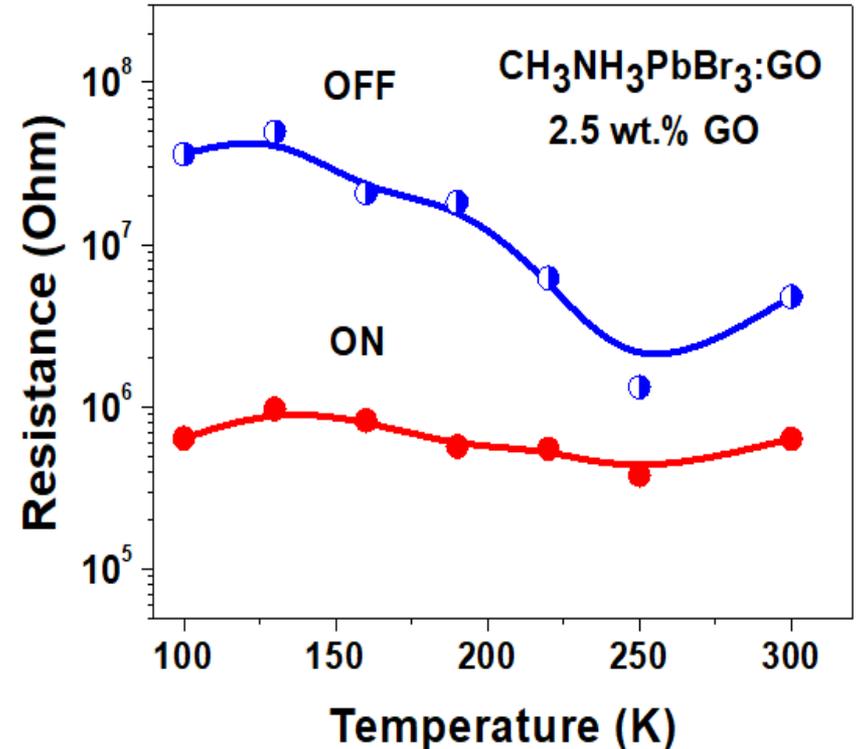
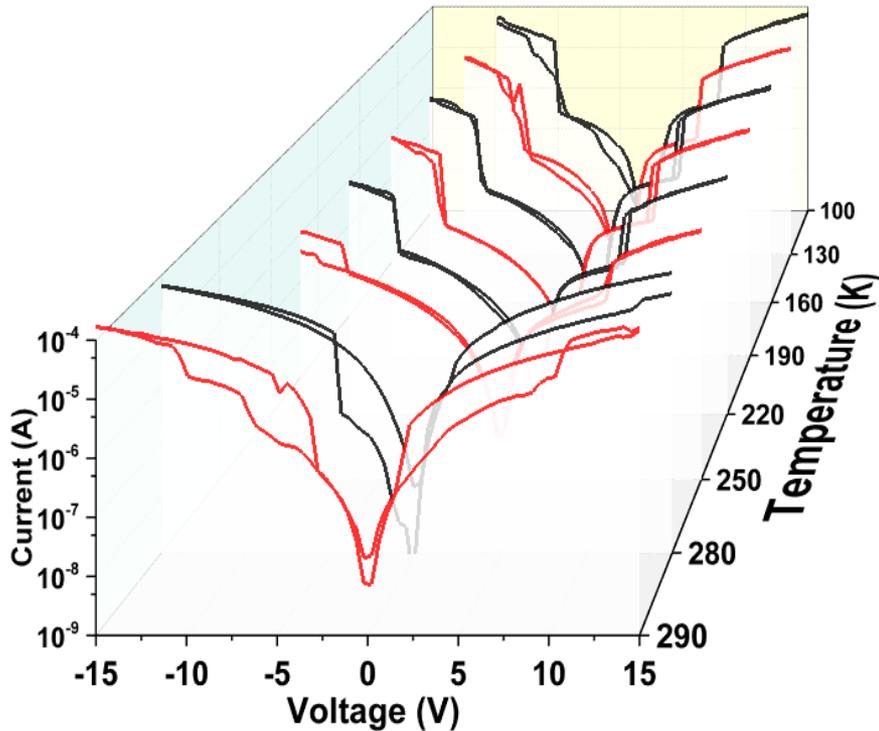


Процессы записи – стирания в композитных пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$
Биполярное переключение

Endurance test of the memory device based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ (GO ~ 2.5 wt.%)
Количество циклов переключения

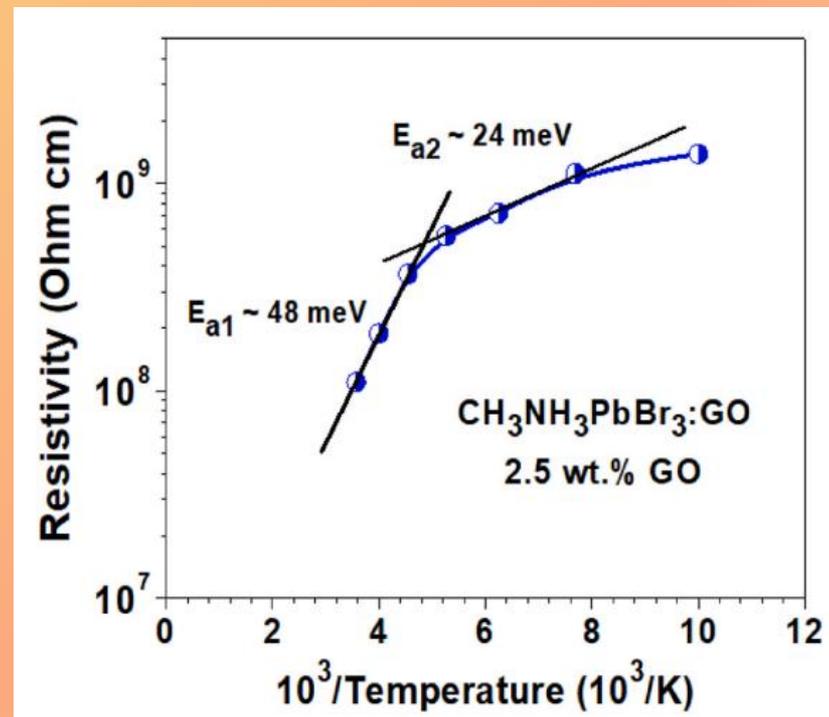
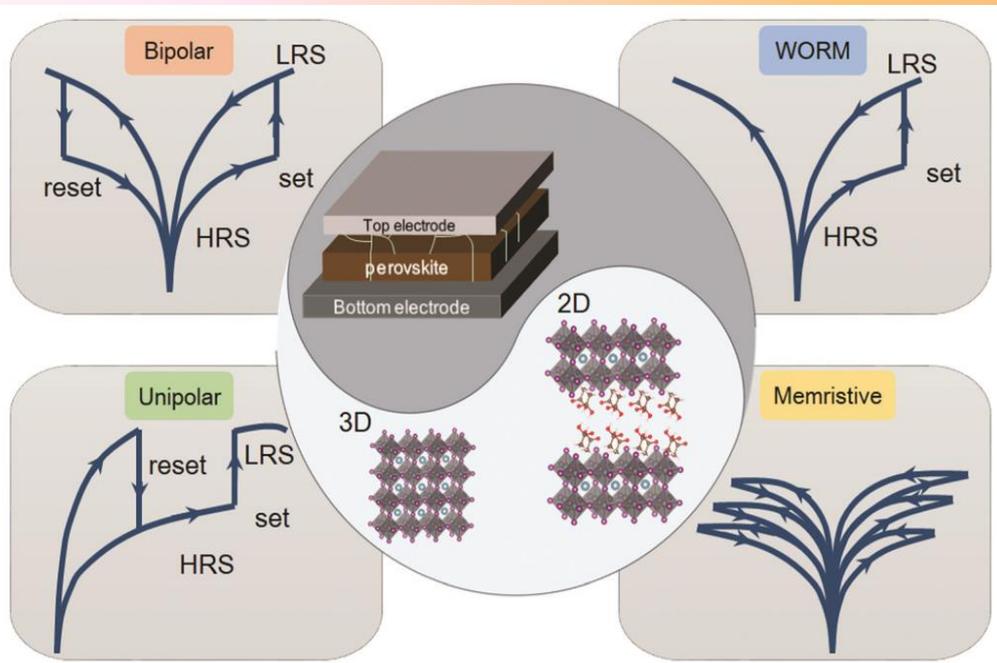
Температурная зависимость эффекта переключения в перовскитном мемристоре

Моделирование синапсов при низких температурах



Поведение перезаписываемого двухтерминального мемристора на основе пленки галогенидного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ (GO ~ 2,5 мас.%) при температурах 290 - 100 K
Биполярное переключение

Температурная зависимость сопротивления в перовскитном мемристоре до переключения

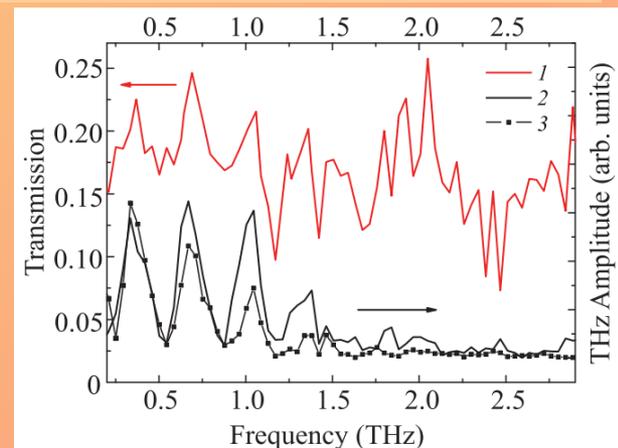
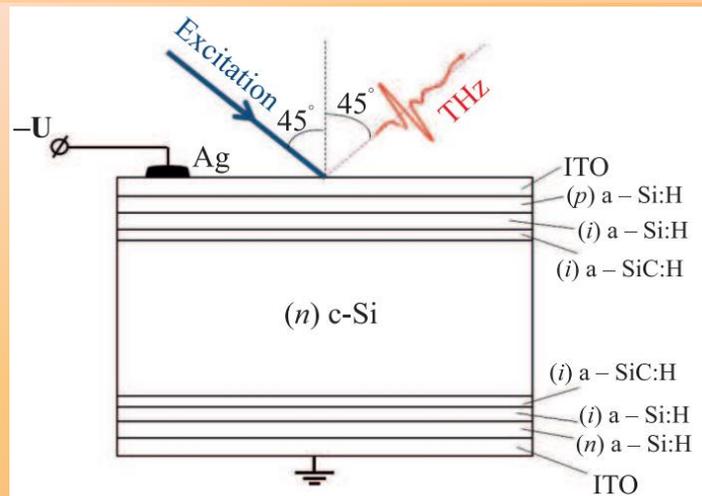
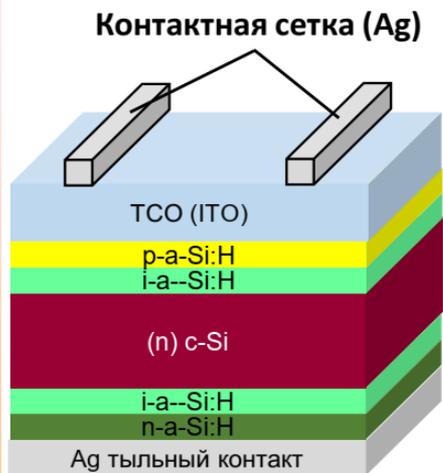


МФУ – перовскитный мемристор + термодатчик в состоянии до переключения

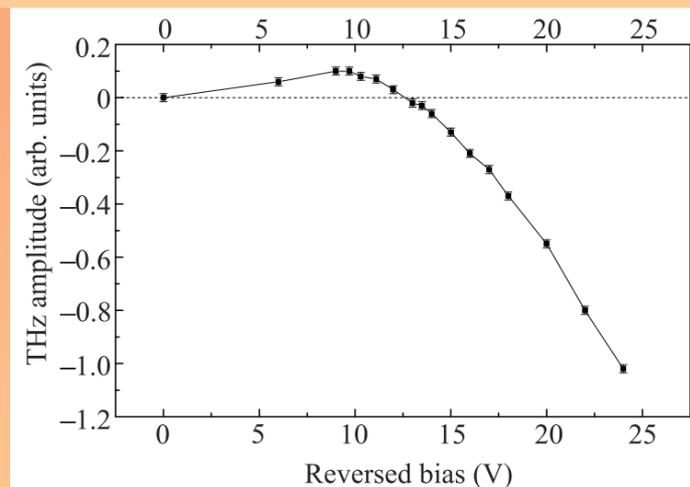
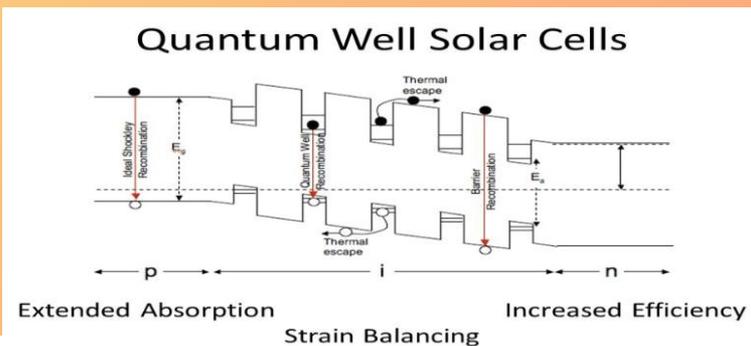
Генерация терагерцового излучения при фемтосекундном лазерном возбуждении многослойной структуры α -Si:H/ α -SiC:H/c-Si

На основе гетероперехода α -Si:H/c-Si (НИТ)

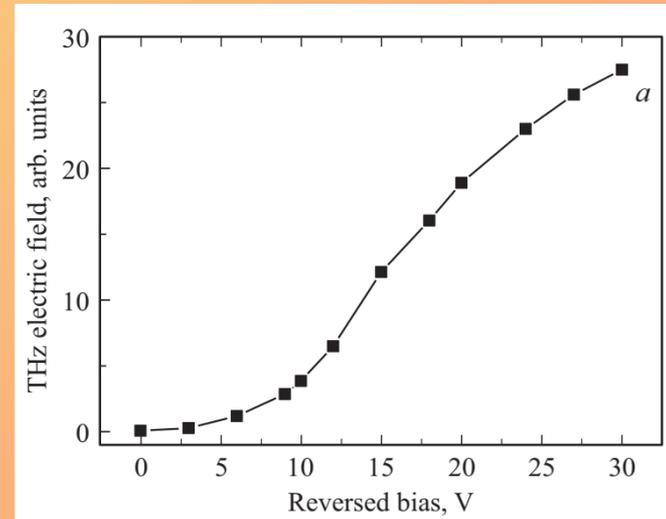
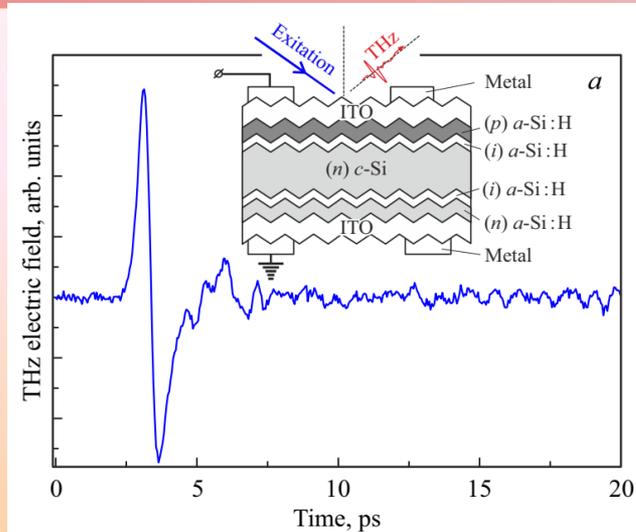
КПД 18-20 %



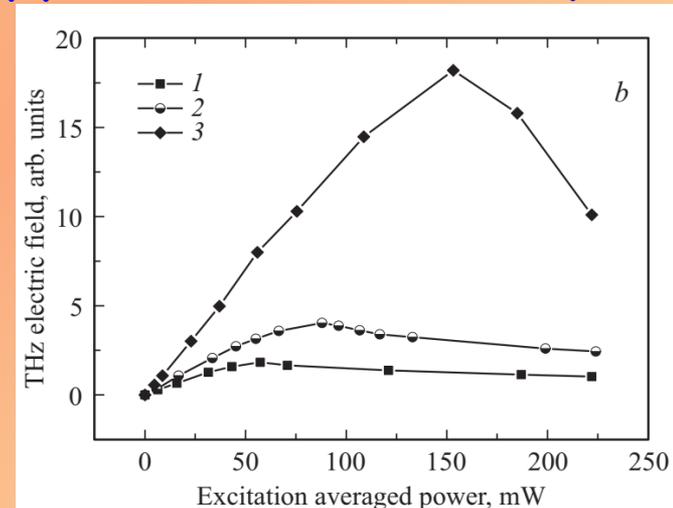
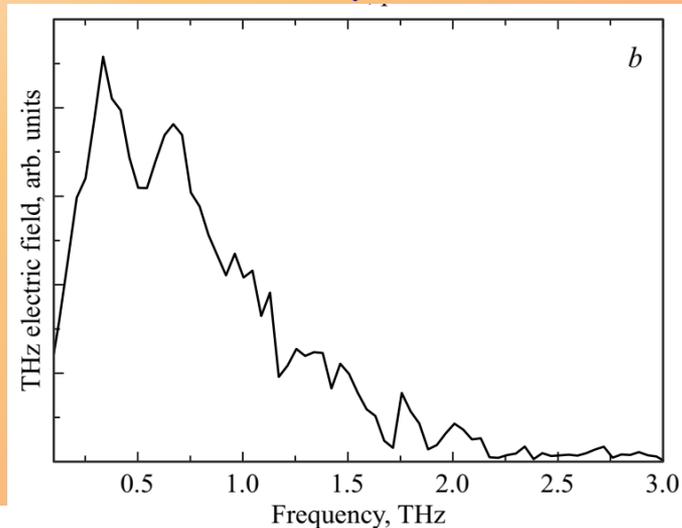
МФУ - солнечный элемент + источник ТГц излучения



Возбуждение терагерцевого излучения в текстурированных p - n -гетероструктурах a -Si:H/ c -Si



МФУ - СЭ + ТГц излучения, аналогичный эффект - в СЭ со слоем перовскита



Содержание

- Введение: органо-неорганические перовскиты как новое направление в производстве эффективных приборов
- Многофункциональные устройства на основе органо-неорганических перовскитов
- Светоизлучающие полевые транзисторы и др. полученные из растворимых компонентов
- Резюме и выводы



Выводы

1. МФУ в виде ФотоПТ, СИ-ПТ, РППД на основе перовскитных и композитных пленок - новое, быстро развивающееся направление с хорошими перспективами
2. Введение нанокристаллов перовскитов в полимерную матрицу в составе активных слоев ПТ, РППД уменьшает их гистерезис ВАХ и повышает стабильность.
3. Максимальная подвижность носителей заряда в металлоорганических перовскитах составляет несколько единиц $\text{см}^2/\text{Вс}$ - сравнима с максимальной подвижностью в проводящих полимерах.
4. Технология перовскитных МФУ-ПТ, СЭ, РППД совместима с технологиями печати 2R2 гибкой электроники.

Публикации

01. L. Liu, H. Ge, ... A. N. Aleshin, S. Chen. *J. Phys. Chem. Lett.* 14(11) (2023) 2736. Q1
02. А.В. Андрианов, А.Н. Алешин, и др., *ФТТ* 65(5) (2023) 848.
03. А.В. Андрианов, А.Н. Алешин, С.Н. и др., *Письма ЖЭТФ*, 116(12) (2022) 825. Q2
04. A.M. Ivanov, G.V. Nenashev, A.N. Aleshin, *JMaterSci:Mater Electron* 33 (2022) 21666 Q2
05. А.Н. Алешин, *Российские нанотехнологии* 17(1) (2022) 106.
06. G.V. Nenashev, A.N. Aleshin, et al., *Solid State Commun.* 348–349 (2022) 114768 Q2
07. А.В. Андрианов, А.Н. Алешин, *ПЖТФ*, 47(18) (2021) 7.
08. A.N. Aleshin, P.P. Shirinkin, et al., *Technical Physics* 66(7) (2021) 827.
09. А.В. Архипов, Г.В. Ненашев, А.Н. Алешин, *ФТТ* 63(4) (2021) 559.
10. А.В. Андрианов, А.Н. Алешин, *Письма ЖТФ* 46(10) (2020) 51.
11. A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, et al., *Synthetic Metals* 260C (2020) 116291 Q2
12. А.В. Андрианов, А.Н. Алешин, Л.Б. Матюшкин, *Письма ЖЭТФ*, 109(1) (2019) 30. Q2
13. А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, et al., *ФТТ*, 61(2) (2019) 388.
14. А.М. Ершова, М.К. Овезов, И.П. Щербаков, А.Н. Алешин, *ФТТ* 61(2) (2019) 243.
15. O.P. Chikalova-Luzina, A.N. Aleshin, et al., *Synthetic Metals*, 246 (2018) 230. Q2

Благодарю за внимание !

<http://www.ioffe.ru/LNEPS/research/organic.html>

aleshin@transport.ioffe.ru