

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
С.-Петербург, Россия

Электрические и оптические свойства углеродных наноструктур и их композитов с полупроводниковыми полимерами и перовскитами

1.3.11 – Физика полупроводников

Соискатель: Г.В. Ненашев

Научный руководитель: А.Н. Алешин, д.ф.-м.н., зав. Лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках

Санкт-Петербург

2024

Паспорт научной специальности 1.3.11. «Физика полупроводников» (отрасль науки – физико-математические)

Область науки: 1. Естественные науки

Группа научных специальностей: 1.3. Физические науки

Шифр научной специальности: 1.3.11. Физика полупроводников

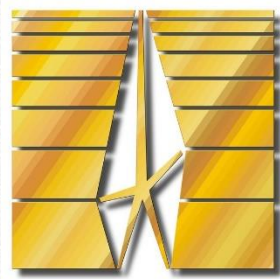
Направления исследований:

2. Структурные и морфологические свойства полупроводниковых материалов и композитных структур на их основе.

6. Электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах.

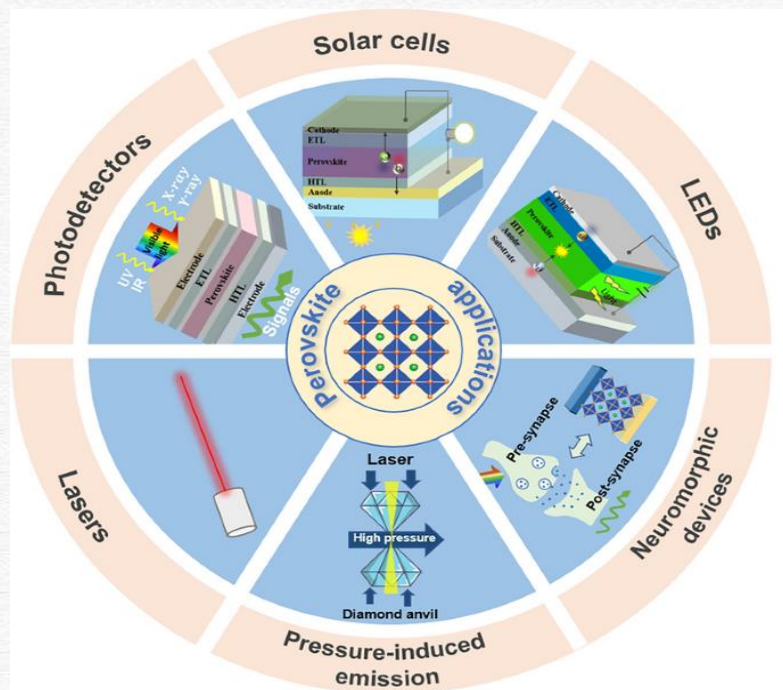
15. Некристаллические полупроводники. Органические полупроводники.

Содержание



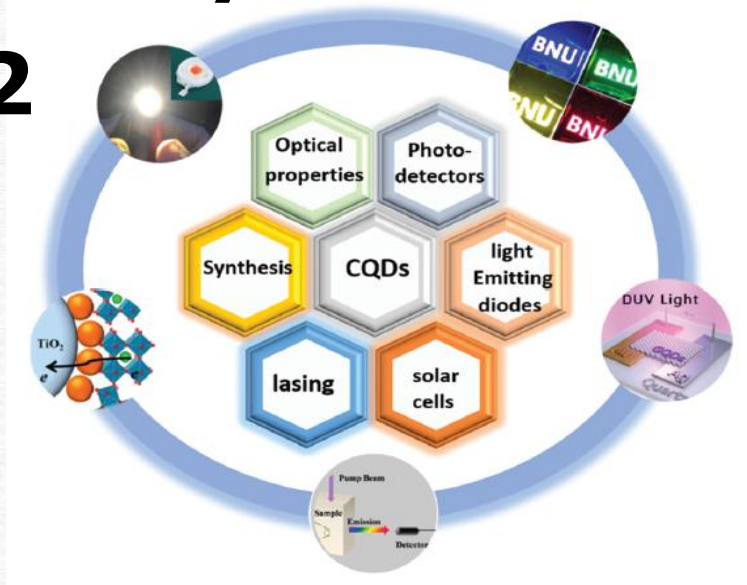
- **Актуальность**
- **Цели и задачи работы**
- **Объекты исследования**
- **Методы исследования**
- **Глава 3: Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов**
- **Глава 4: Анализ влияния углеродных квантовых точек на свойства перовскитов**
- **Глава 5: Влияние концентрации углеродных точек на электрические и оптические свойства их композитов с проводящим полимером**
- **Глава 6: Влияние изменения температуры на поведение двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора для нейроморфных операций**
- **Заключение**
- **Список публикаций**

1



Актуальность

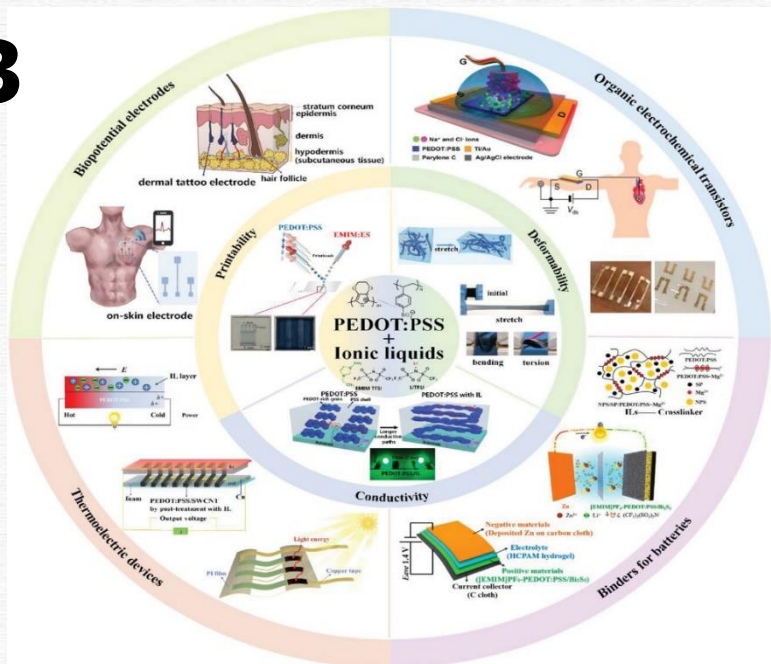
2



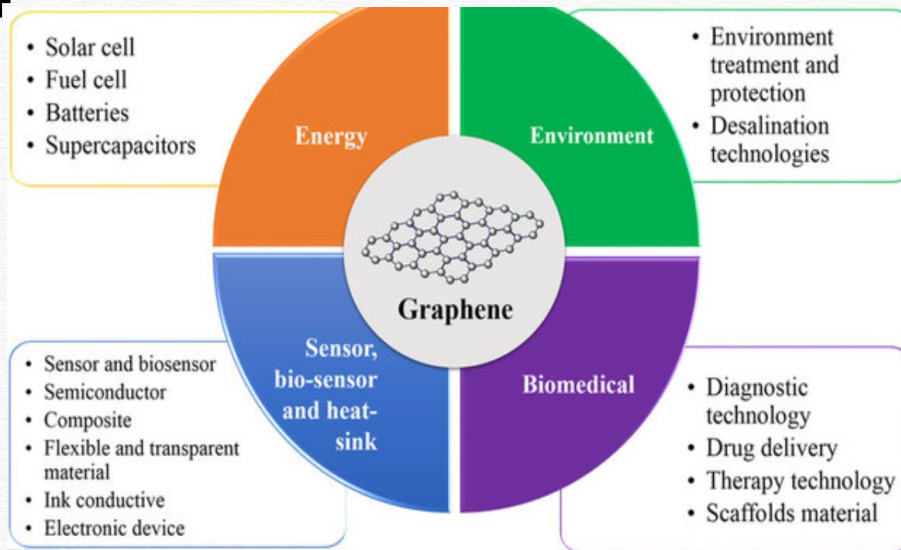
1. **Металлорганические перовскиты**
2. **Углеродные квантовые точки**
3. **Проводящие полимеры**
4. **Производные графена**

Углеродные структуры, полупроводниковые полимеры и перовскиты исследованы довольно глубоко, однако композиты на их основе остаются малоизученными, что делает исследование в этой области актуальным.

3



4



4

Цель и задачи работы

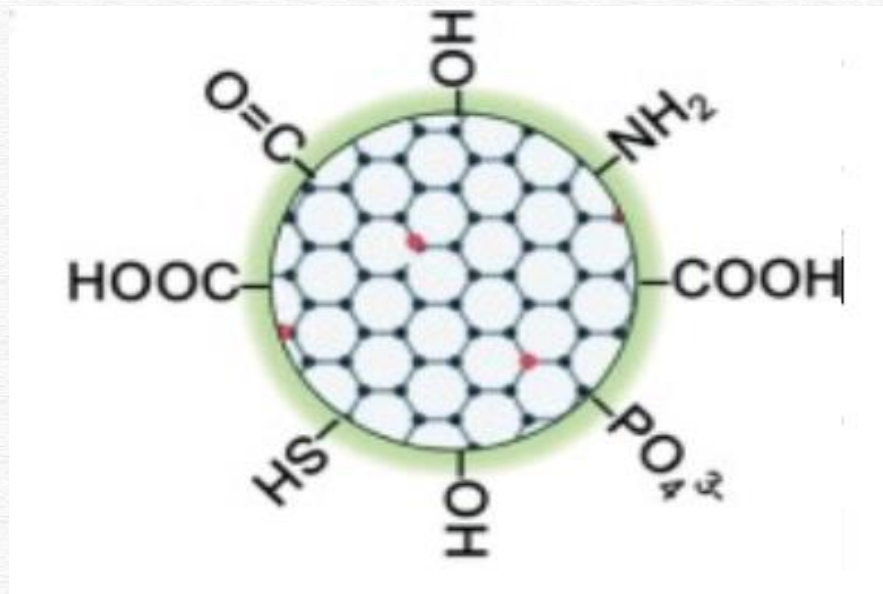
Цель работы – Исследование и анализ электрических и оптических свойств углеродных наноструктур и их композитов с полупроводниковыми полимерами и перовскитами с целью объяснения их электрофизических характеристик и оценки потенциала для применения в оптоэлектронике.

Задачи работы:

1. Исследование морфологии, оптоэлектронных свойств и механизмов транспорта композитных пленок на основе металлоорганических перовскитов, углеродных квантовых точек, оксида графена и проводящих полимеров.
2. Исследование эффектов резистивного переключения в композитных пленках на основе металлоорганических перовскитов и оксида графена.
3. Исследование стабильности и проводящих свойств композитов на основе углеродных квантовых точек и PEDOT:PSS.
4. Формирование и исследование двухполюсного перезаписываемого мемристора на основе эффекта резистивного переключения пленок перовскита и частиц оксида графена.

Объекты исследования

Углеродные квантовые точки (CQDs)



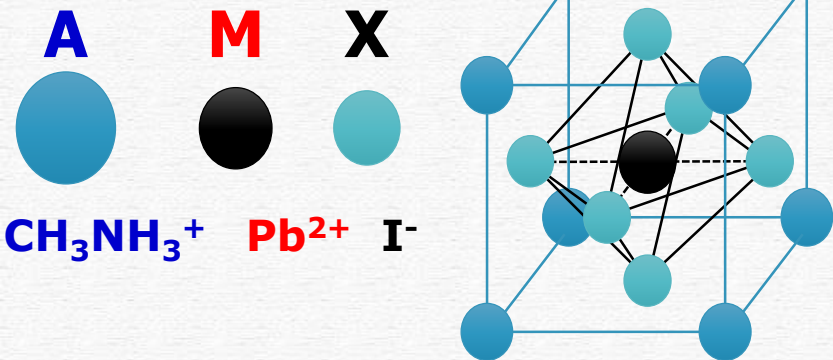
Представлены
исходные компоненты
композитов

Исследовались
следующие композиты:
пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, при 1-3 мас.
% частиц GO; композиты
CQDs/PEDOT:PSS;
пленки на основе
перовскитов и углерод-
ных квантовых точек
(CQDs+MAPbBr₃)

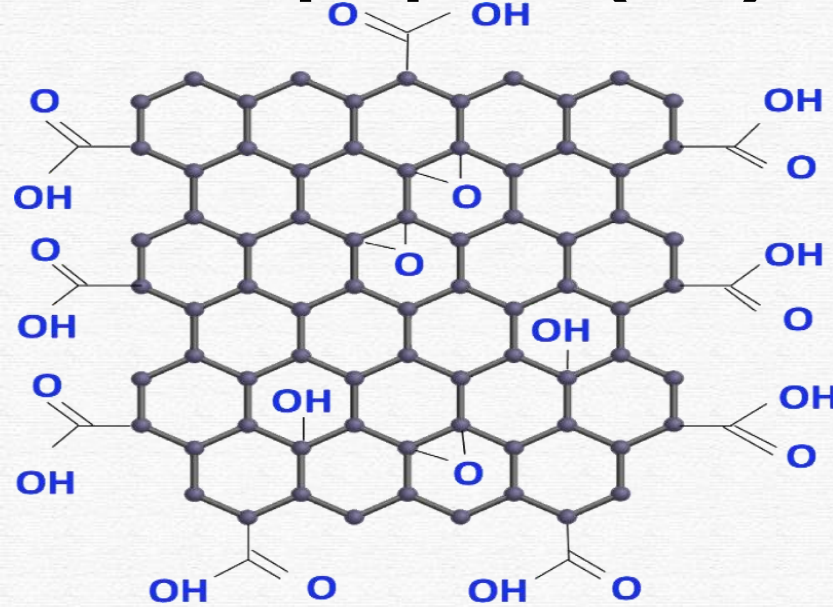
Металлоорганический
перовскит (AMX_3):



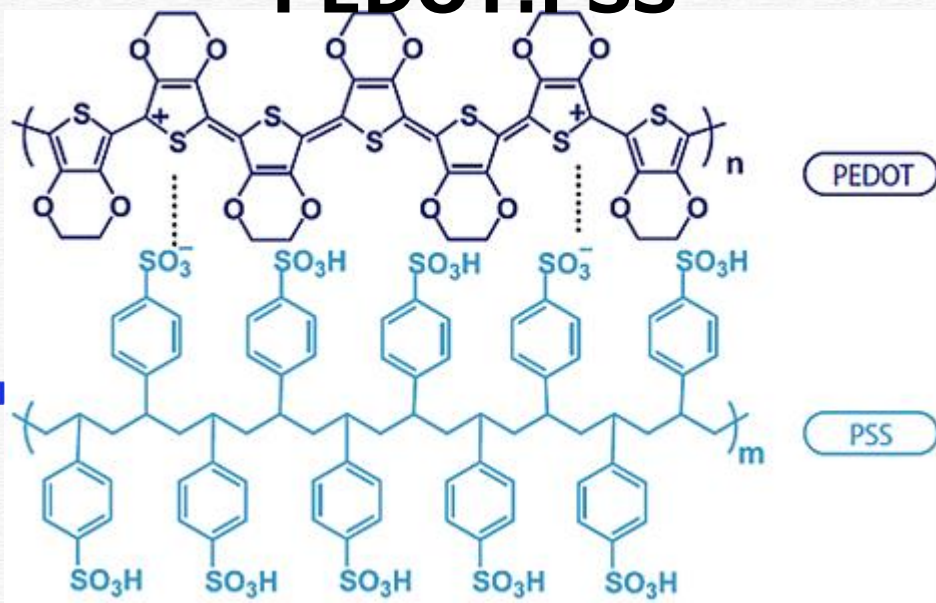
Структура: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$



Оксид графена (GO)

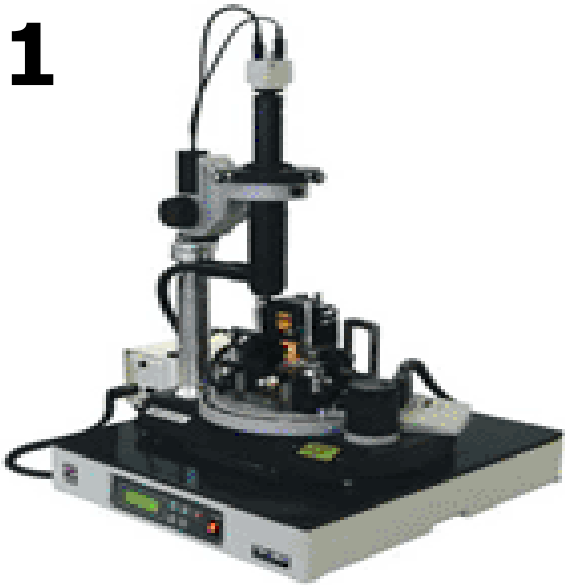


PEDOT:PSS

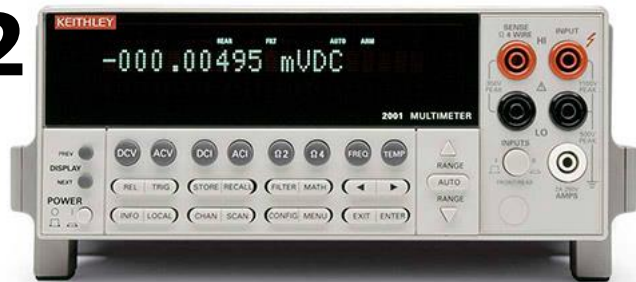


Методы исследования

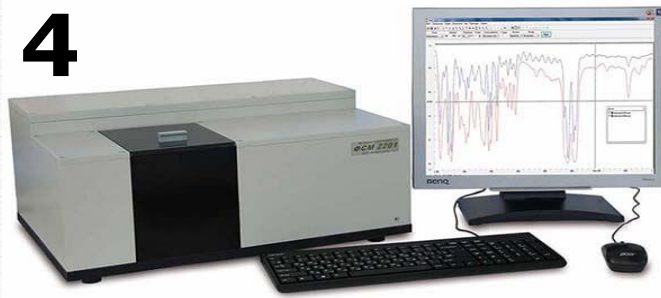
1



2



4



5



6

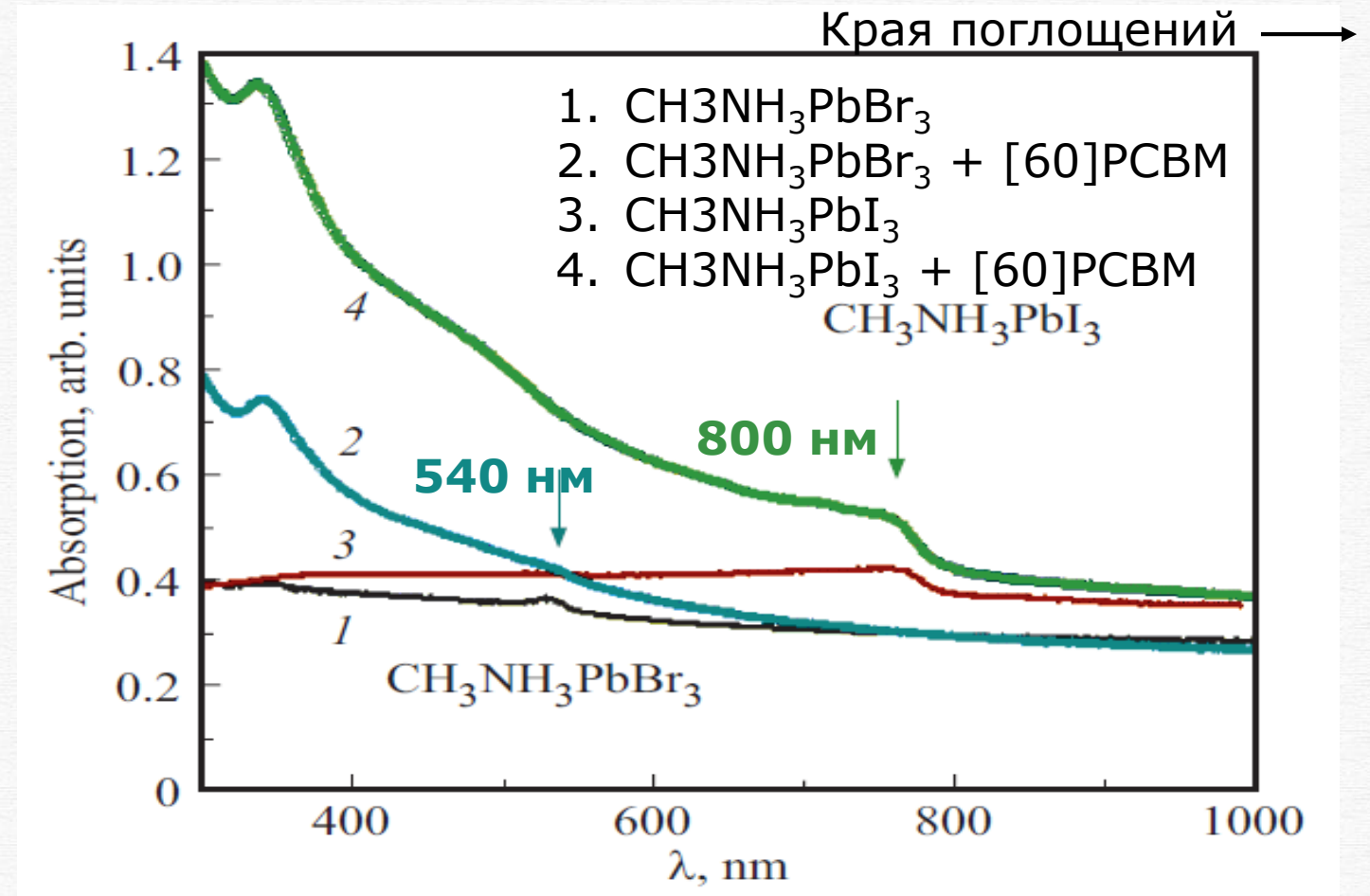
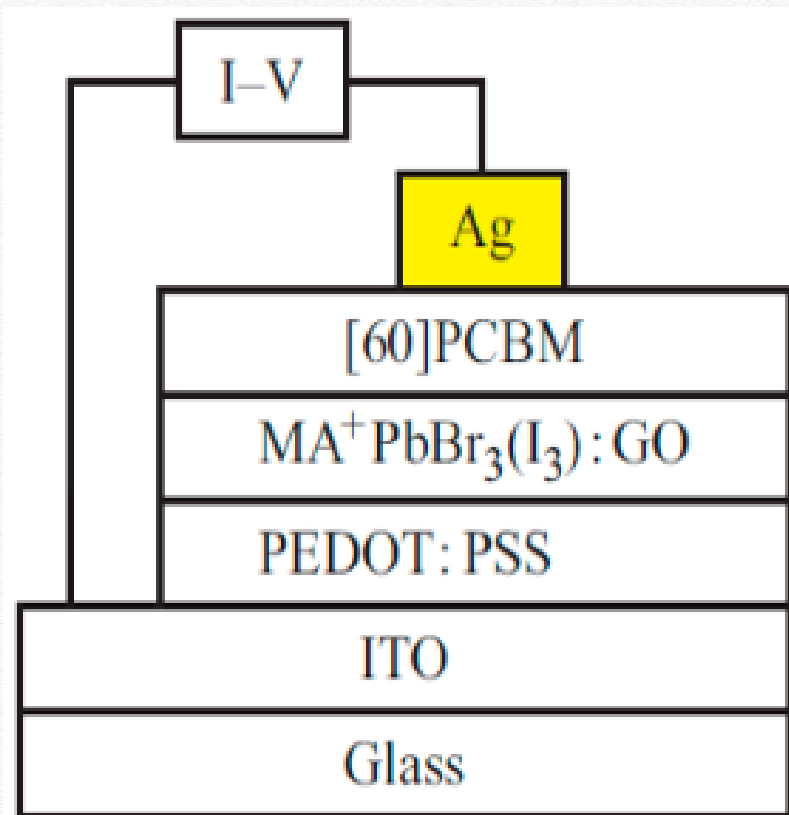


7



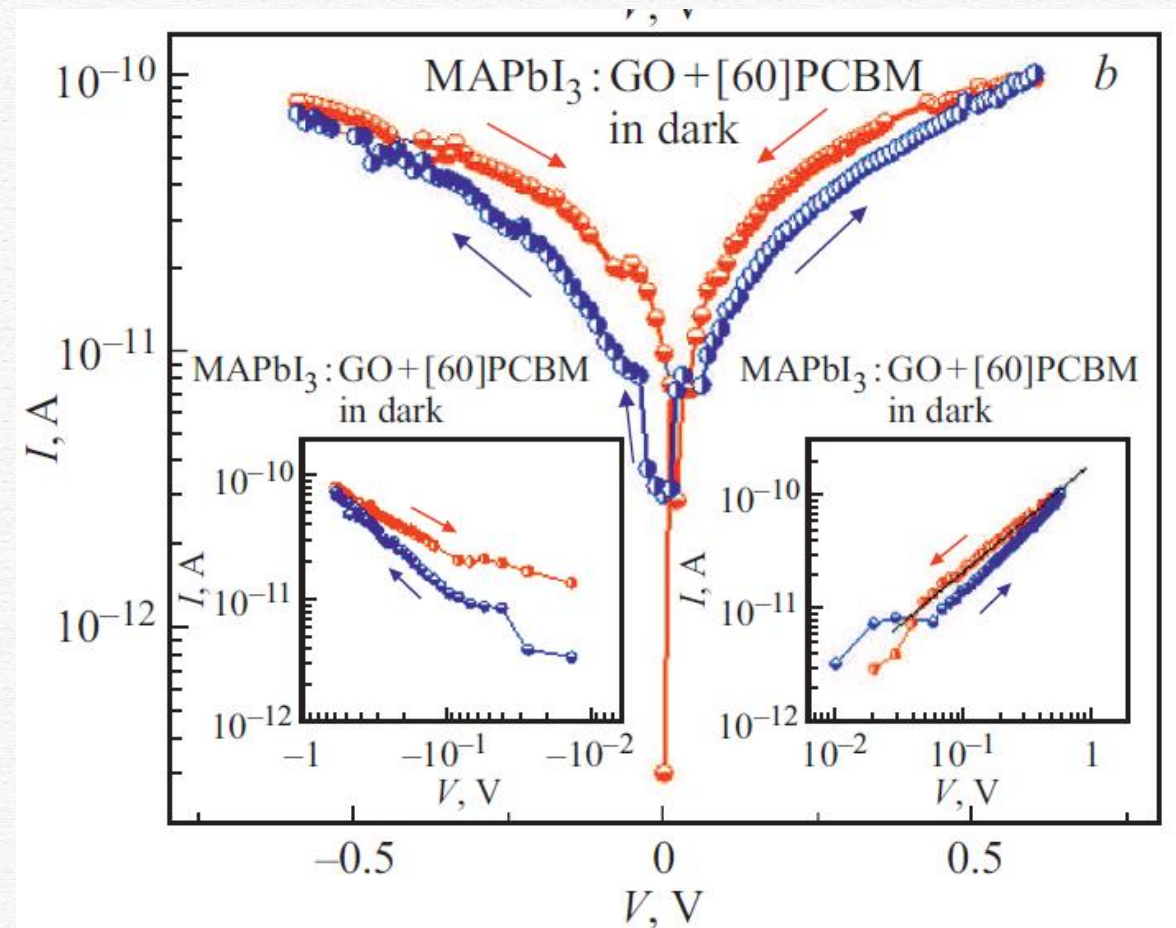
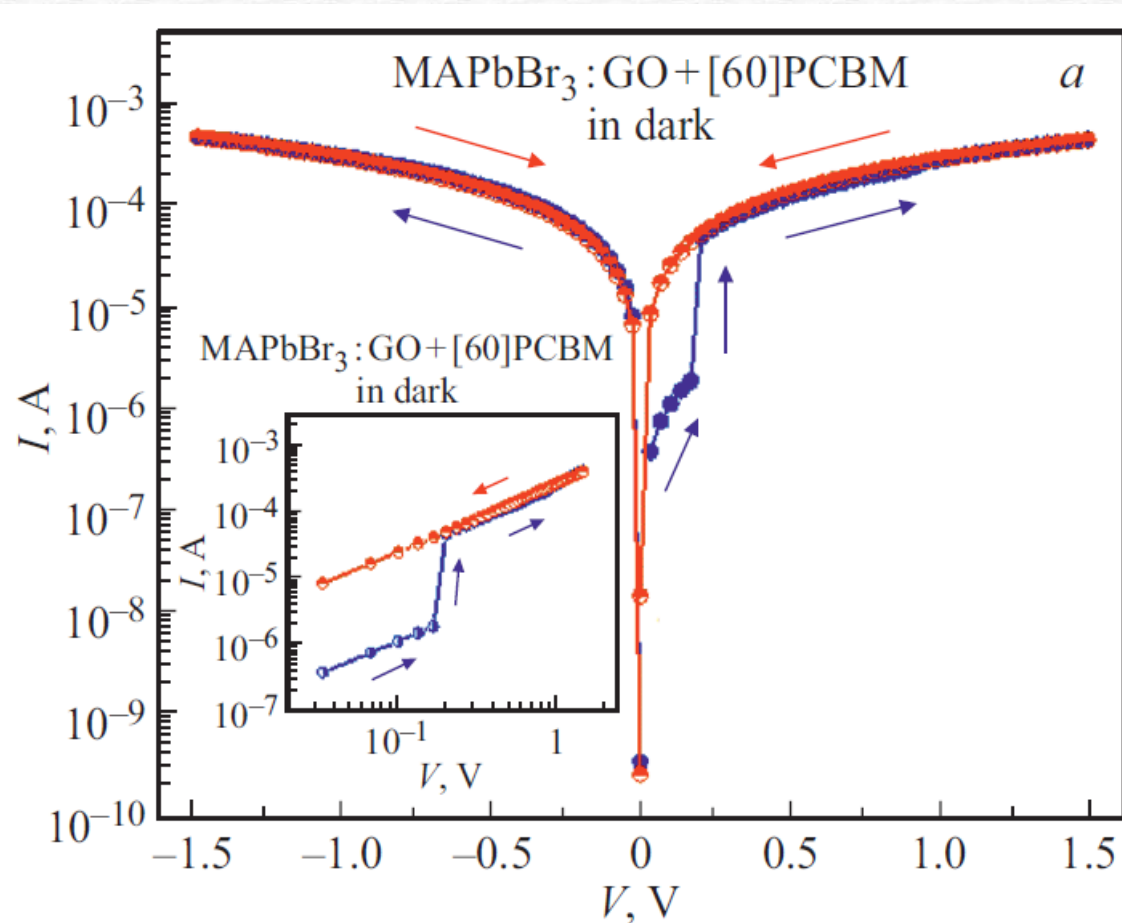
- Атомно-силовая микроскопия
(1: *NT-MDT SOLVER P47-PRO*)
- Вольт-амперная характеристика
(2: *Keithley 6487 + optCRYO198*)
- Сканирующая электронная микроскопия
(3: *Zeiss Supra 25*)
- ИК-Фурье спектроскопия
(4: *IR Prestige 21*)
- Импедансная спектроскопия
(5: *Elins Z-500PX*)
- Анализ размера частиц
(6: *Zetasizer Nano ZS*)
- Оптическая спектрометрия
(7: *AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM*)

Глава 3: Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов



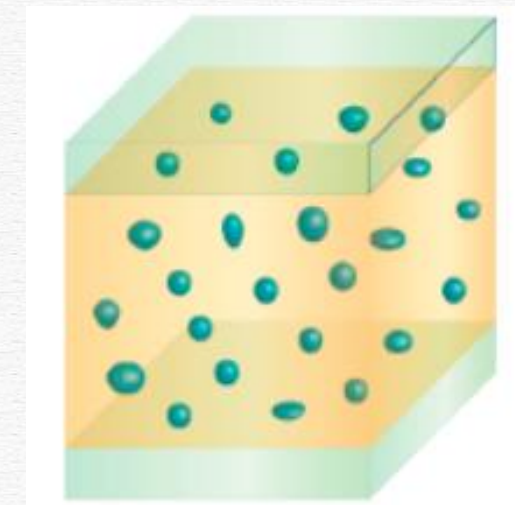
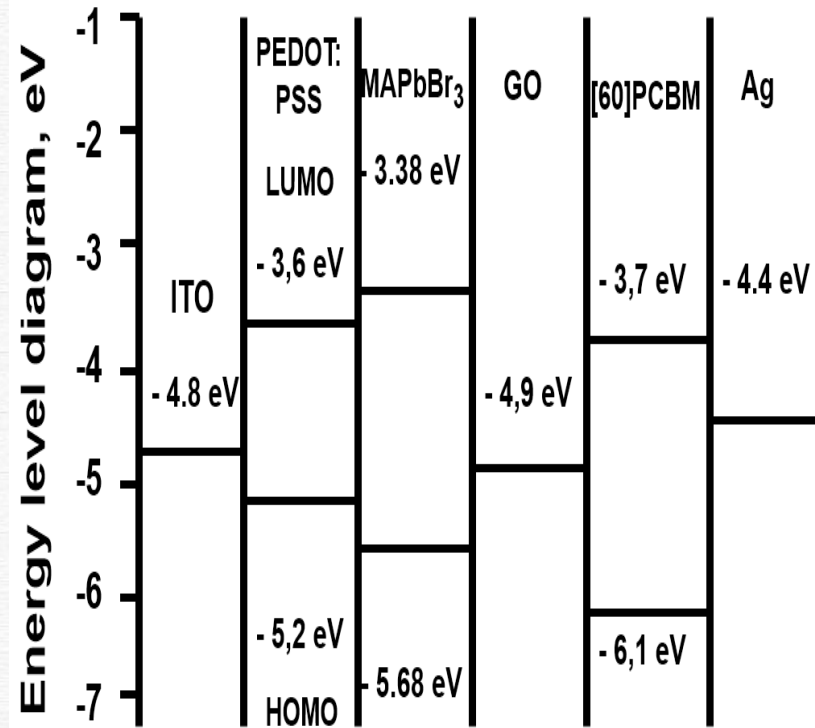
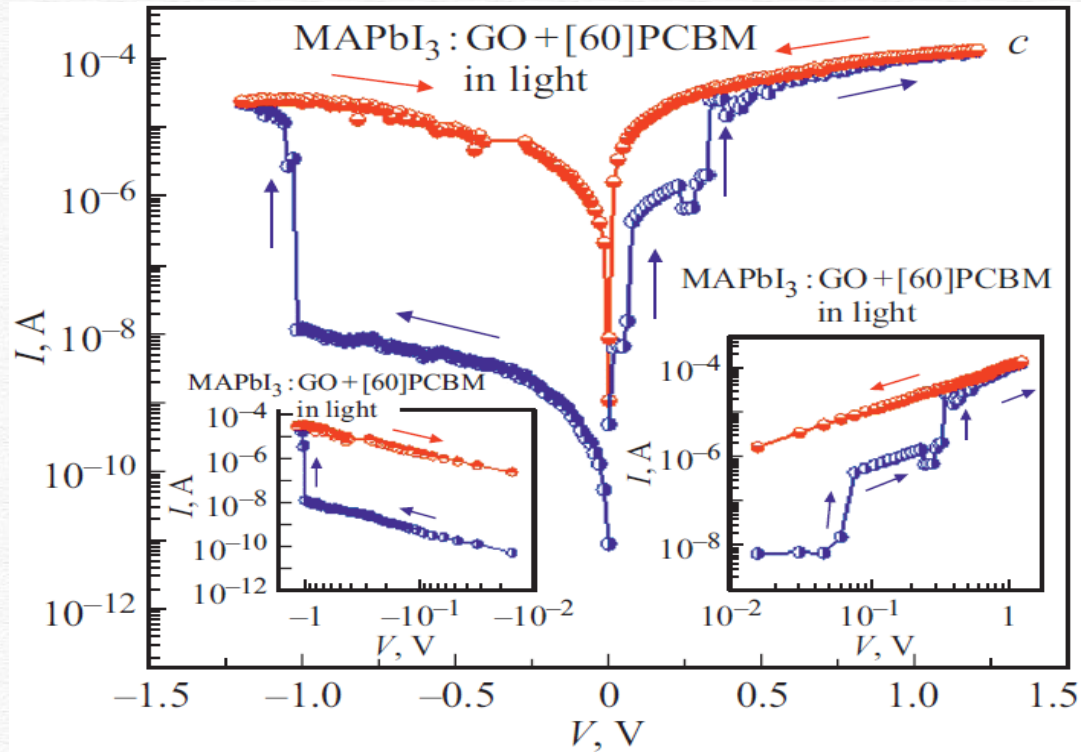
Применение слоя [60]PCBM приводит к изменениям оптических свойств пленок, а именно к существенному увеличению уровня поглощения в этих структурах

Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов



Наблюдается переход из состояния низкой проводимости в состояние относительно высокой проводимости (WORM –память)

Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов



Эффект переключения и возникновение проводящего канала связаны с присутствием вакансий кислорода и электронных ловушек в частицах GO. Это приводит к переходам от sp^2 к sp^3 гибридизации (и обратно) и к частичному восстановлению GO.

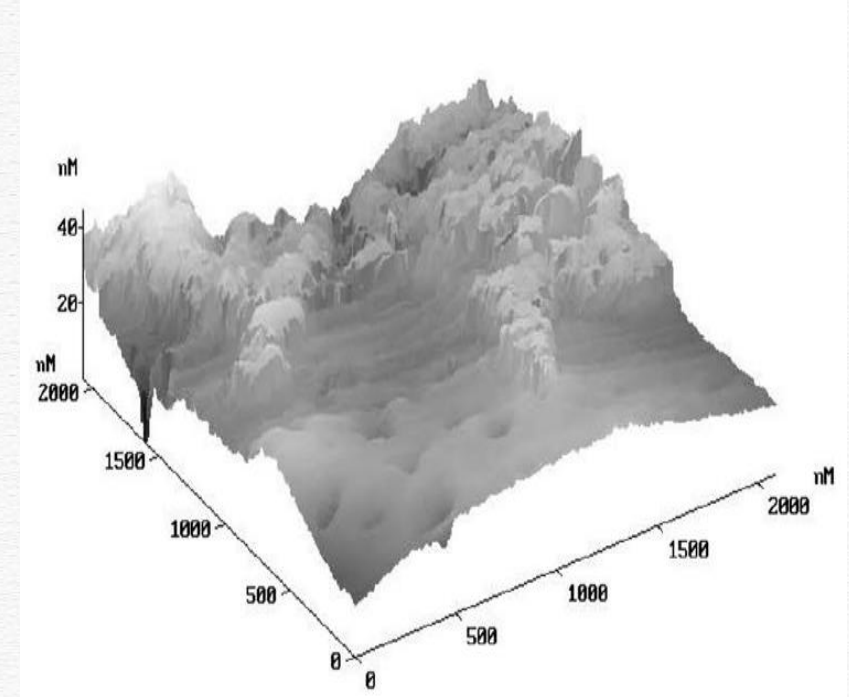
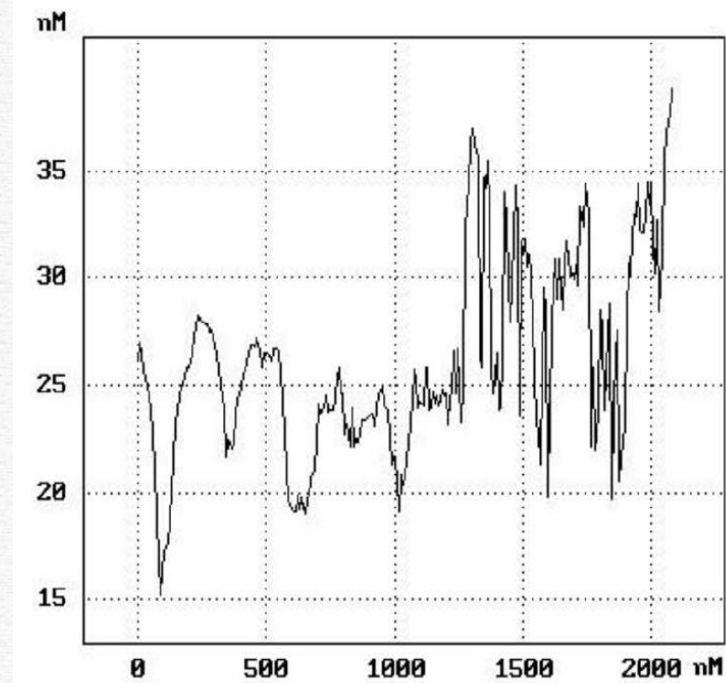
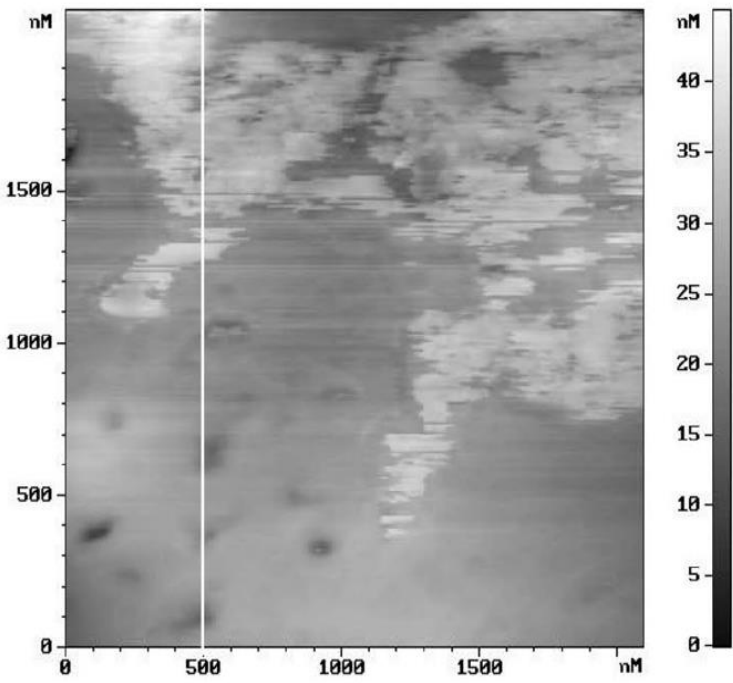
Частицы GO служат ловушками для носителей заряда, инжектированных из электродов, создавая локальные электрические поля внутри композитного слоя, что приводит к изменениям проводимости

Научное положение №1

Композитные пленки на основе металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, при 1-3 мас. % частиц оксида графена, демонстрируют эффекты резистивного переключения, которые обусловлены механизмами захвата и накопления носителей заряда в частицах оксида графена.

Глава 4. Анализ влияния углеродных квантовых точек на свойства перовскитов

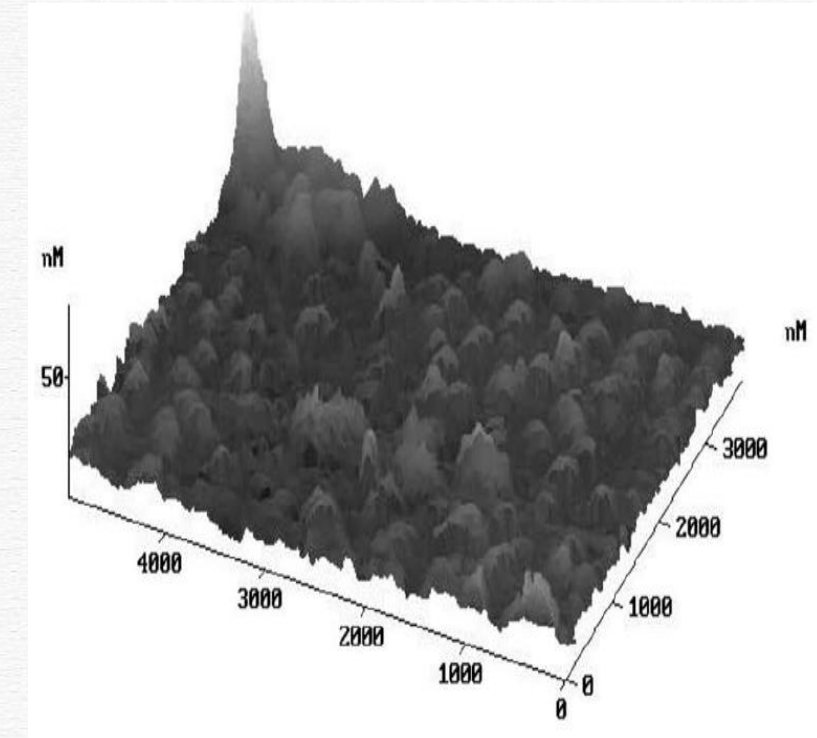
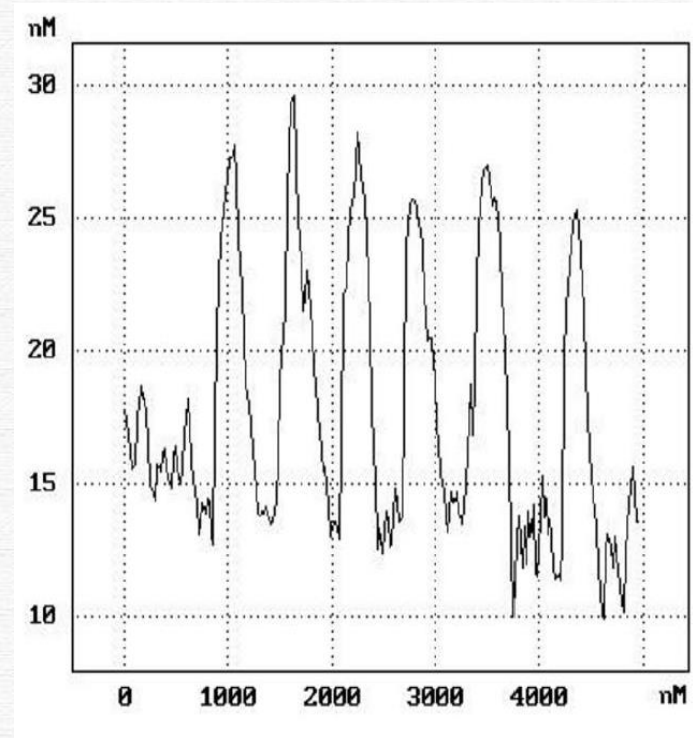
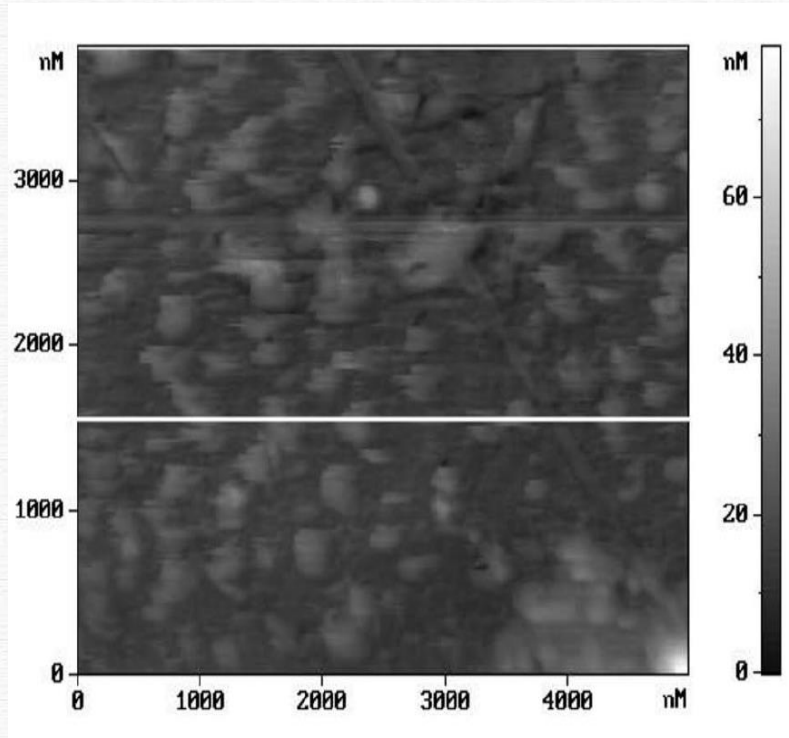
Результаты АСМ: углеродные квантовые точки (L-Lysine)



$$R_{\text{rms}} = 4,79 \text{ нМ}$$

R_{rms} - Среднеквадратичная шероховатость

Результаты АСМ: углеродные квантовые точки (L-Lysine) + MAPbBr_3

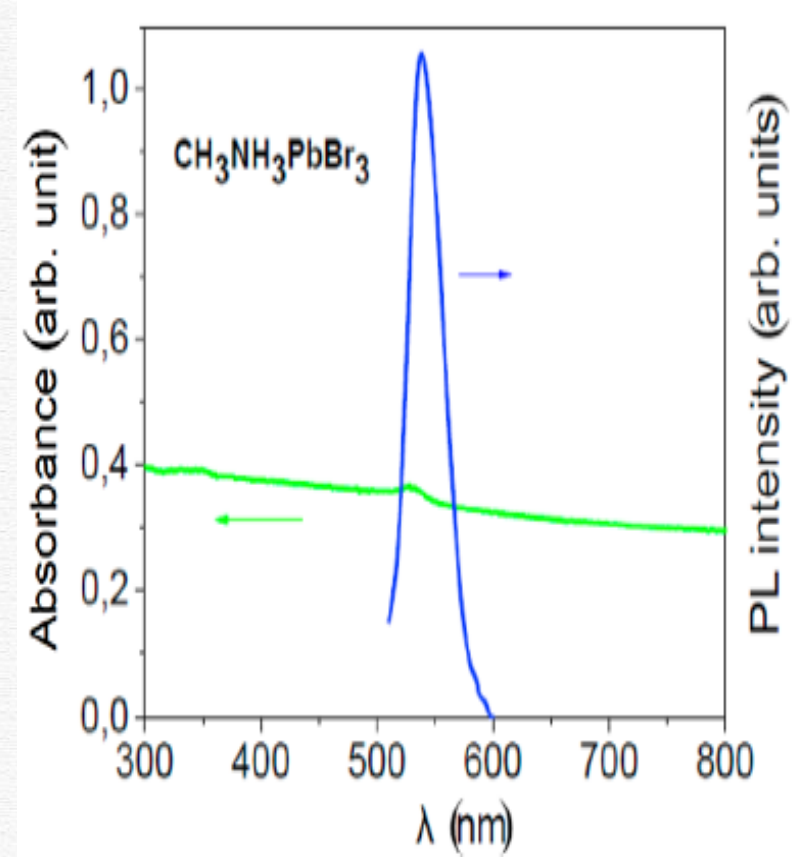
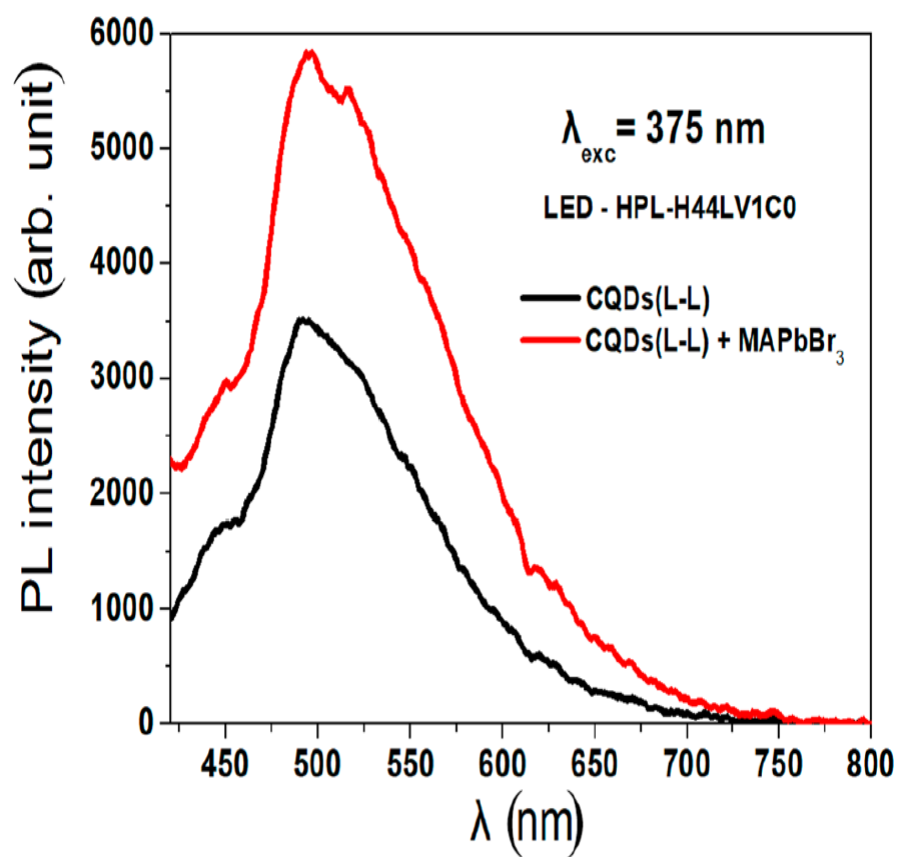
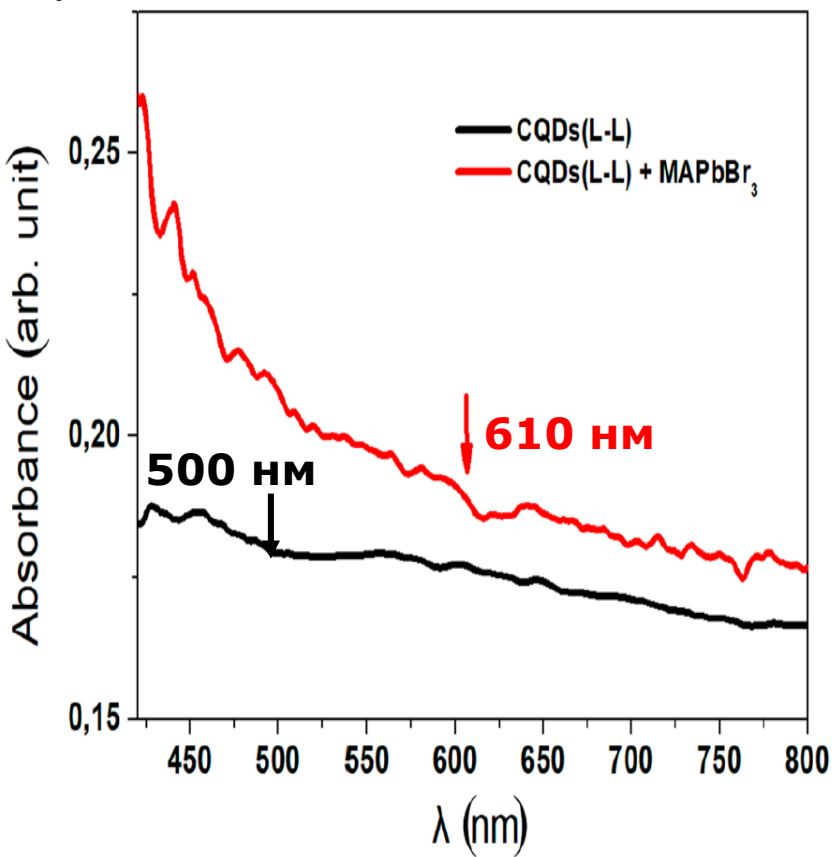


$$R_{\text{rms}} = 5,07 \text{ нм}$$

R_{rms} - Среднеквадратичная шероховатость

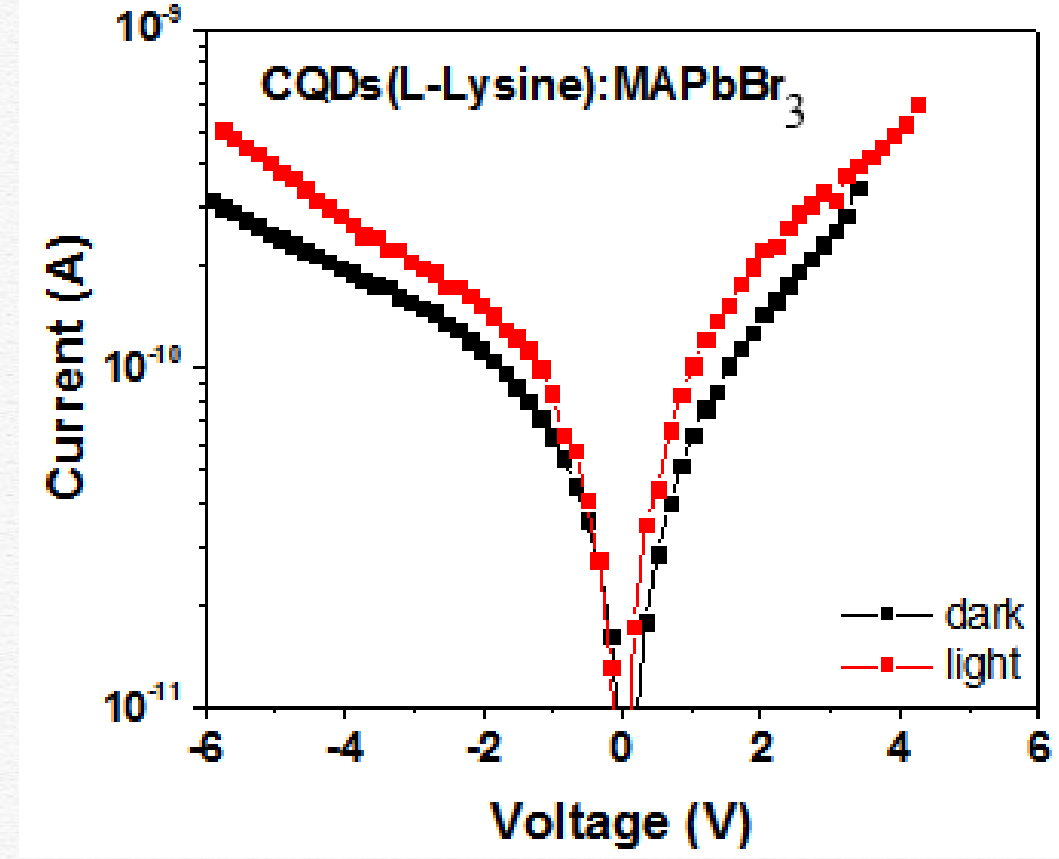
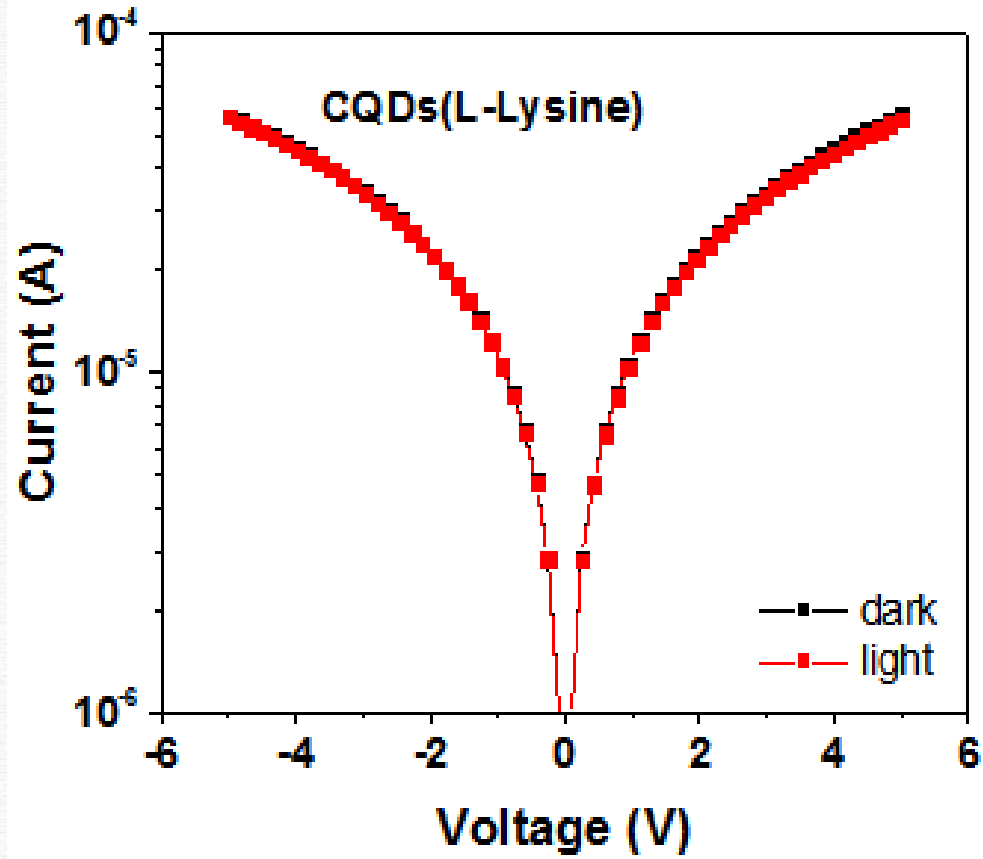
Спектры фотолюминесценции и поглощения образца CQDs (L-Lysine), MAPbBr₃ и CQDs(L-Lysine)+MAPbBr₃

Края поглощений →



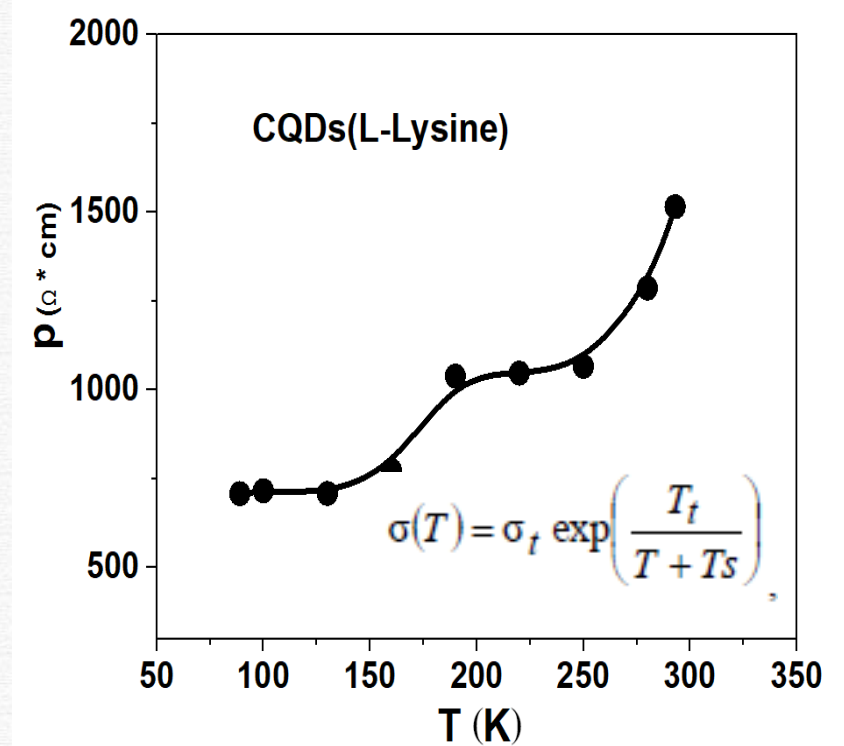
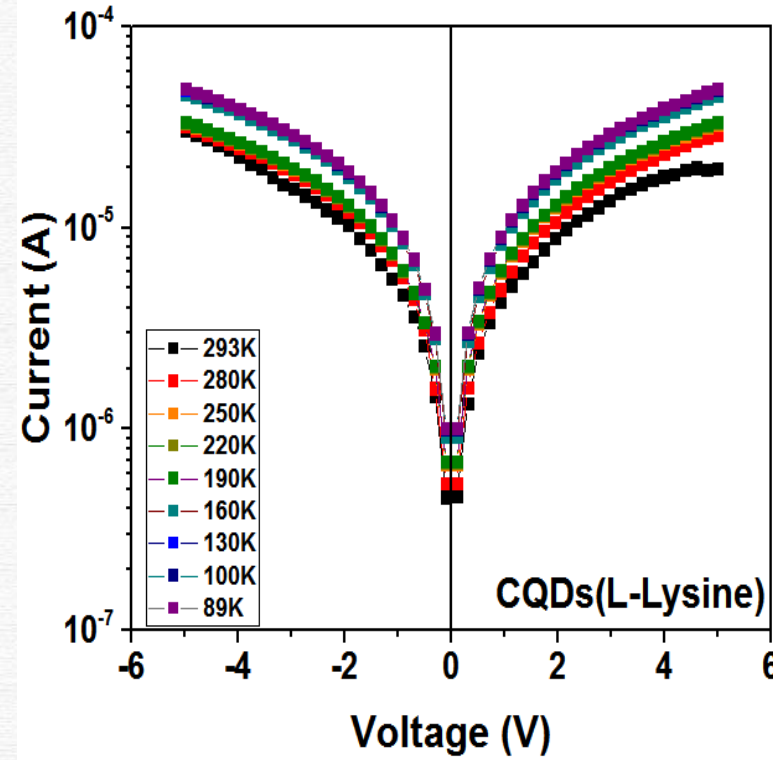
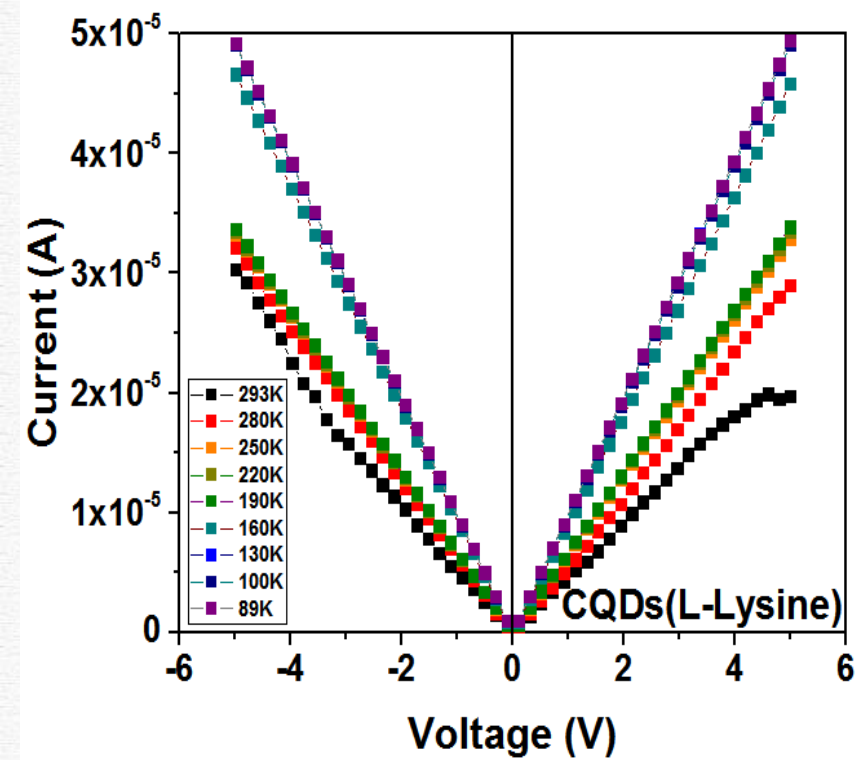
Интенсивность фотолюминесценции для CQDs+MAPbBr₃ в два раза выше, чем для чистых CQDs

Влияния углеродных квантовых точек на свойства перовскитов



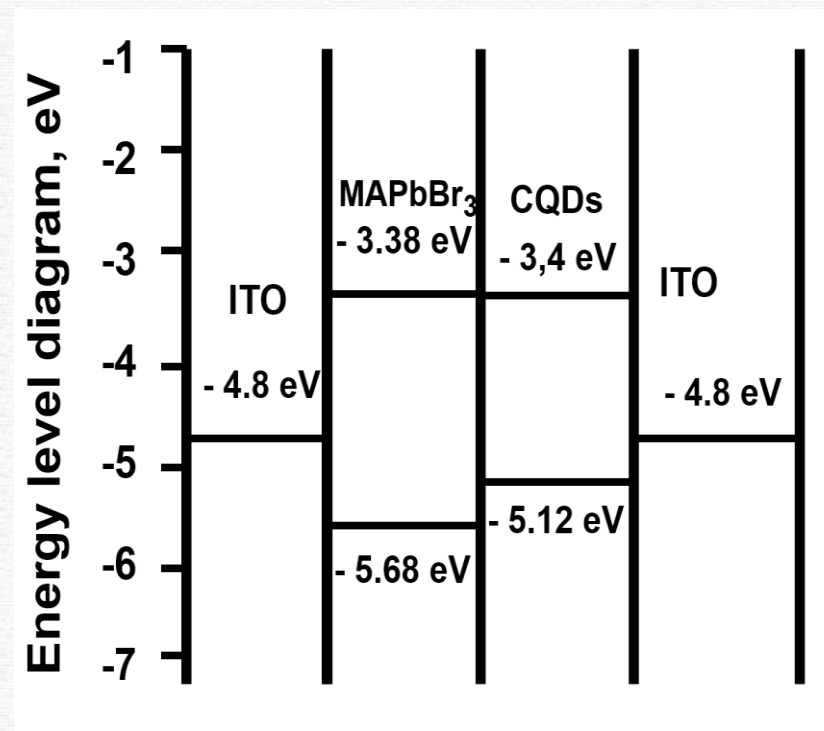
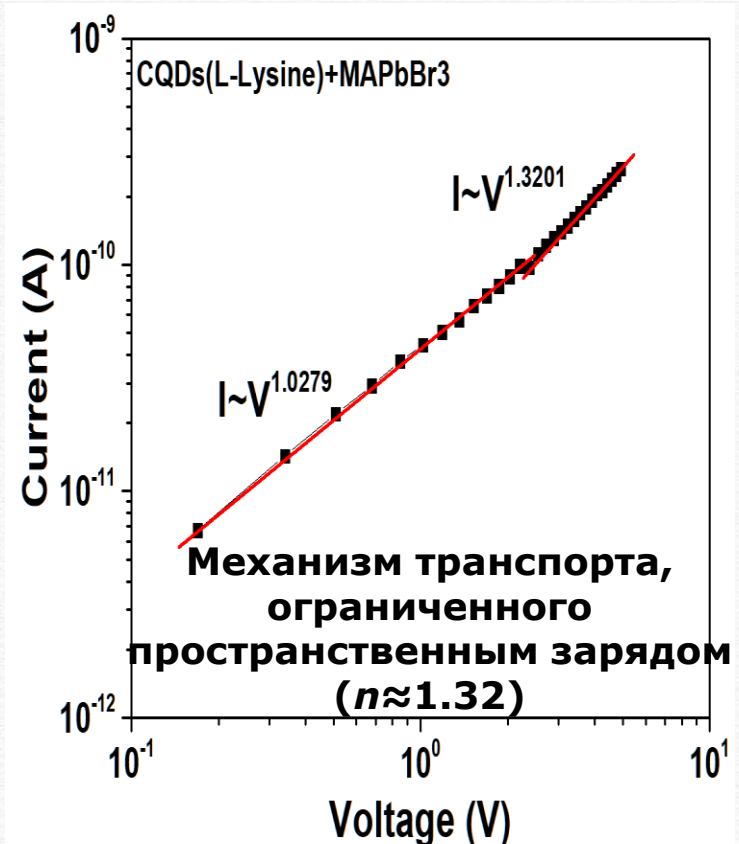
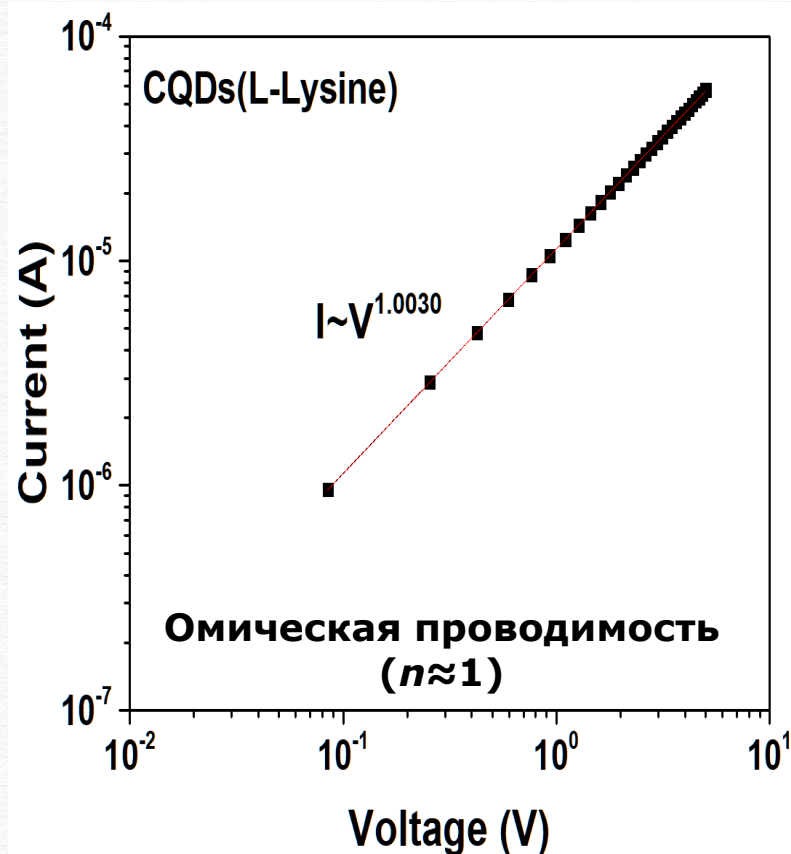
Композитные пленки на основе перовскитов и углеродных квантовых точек (CQDs+MAPbBr₃) демонстрируют меньшую проводимость в сравнении с чистыми углеродными квантовыми точками, но обладают фоточувствительностью.

Вольт-амперные характеристики образца CQDs (L-Lysine)



Пленка CQDs, полученных из L-лизина, обладает низким удельным сопротивлением, которое уменьшается с понижением температуры от 293K до 89K

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образца CQDs (L-Lysine) и CQDs(L-Lysine)+MAPbBr₃



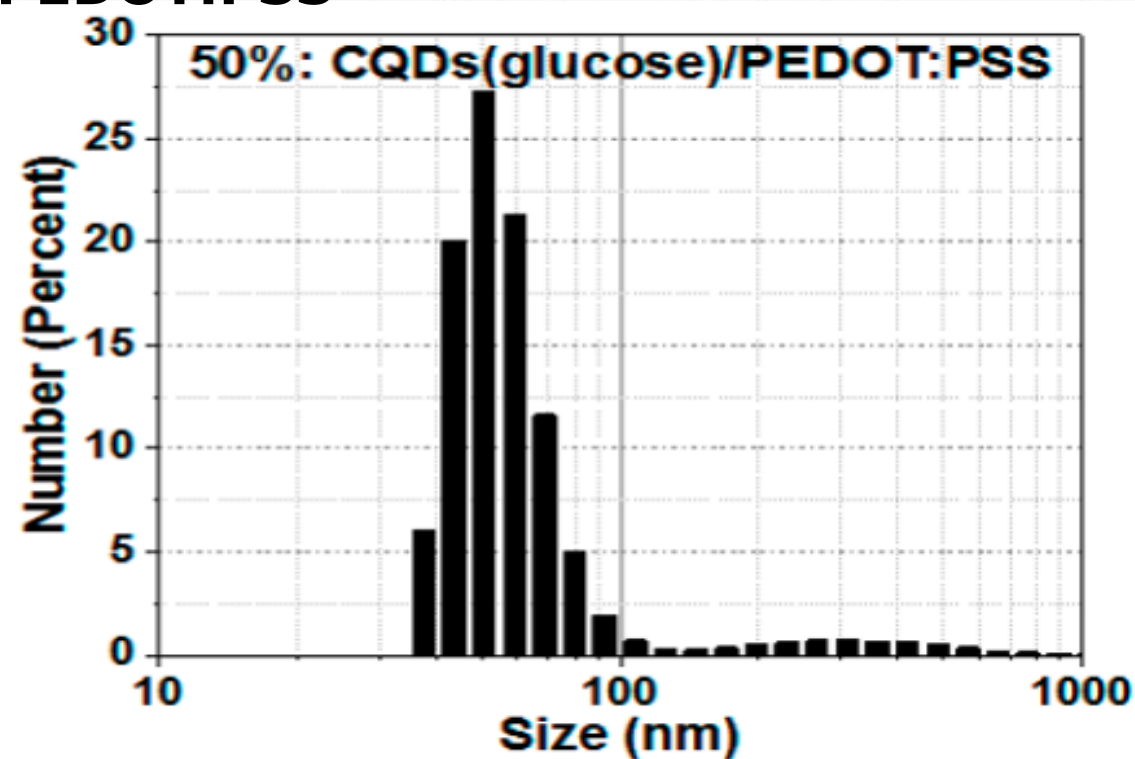
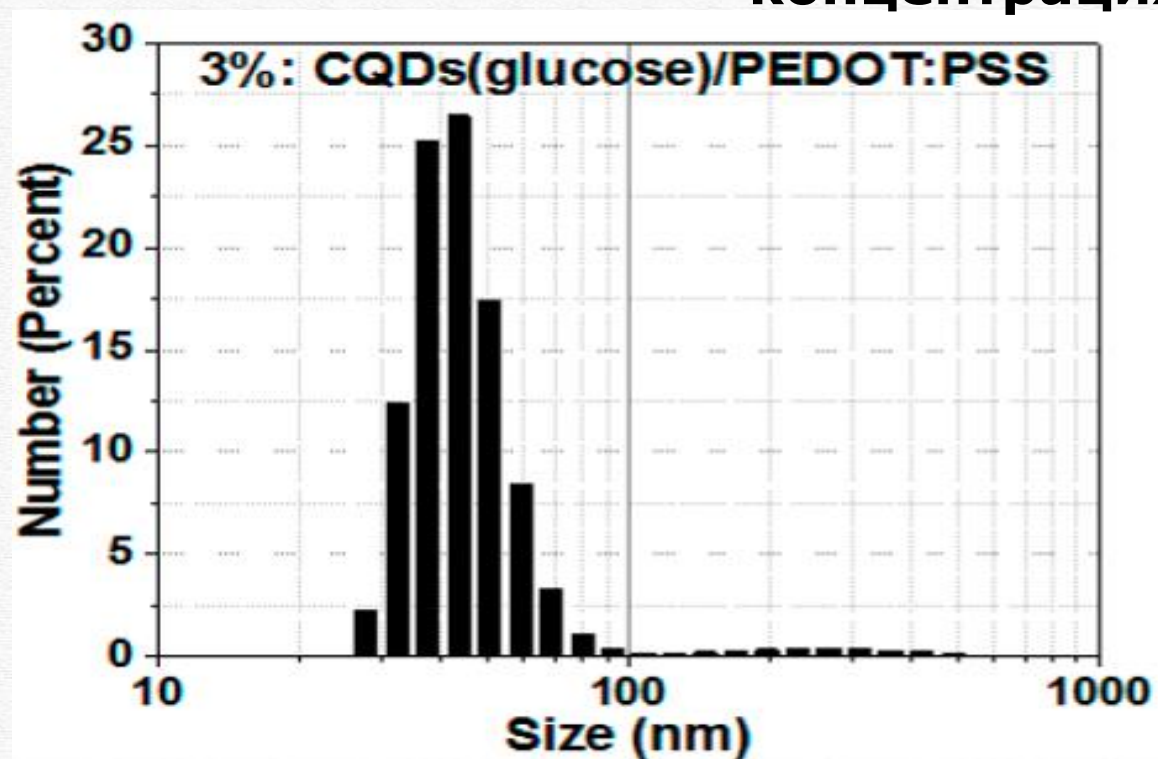
Доминирующим механизмом переноса носителей заряда в пленках CQDs является туннелирование носителей между проводящими кластерами, помещенными в менее проводящую матрицу, аналогично механизму, наблюдаемому в гранулированных металлах.

Научное положение №2

Пленки углеродных квантовых точек, полученных из L-лизина с использованием микроволнового синтеза, демонстрируют низкое удельное сопротивление, которое уменьшается с понижением температуры от 293 до 89 К. При этом композитные пленки на основе перовскитов и данных квантовых точек обладают меньшей проводимостью по сравнению с пленками углеродных квантовых точек, но показывают фоточувствительность.

Глава 5. Влияние концентрации углеродных точек на электрические и оптические свойства их композитов с проводящим полимером

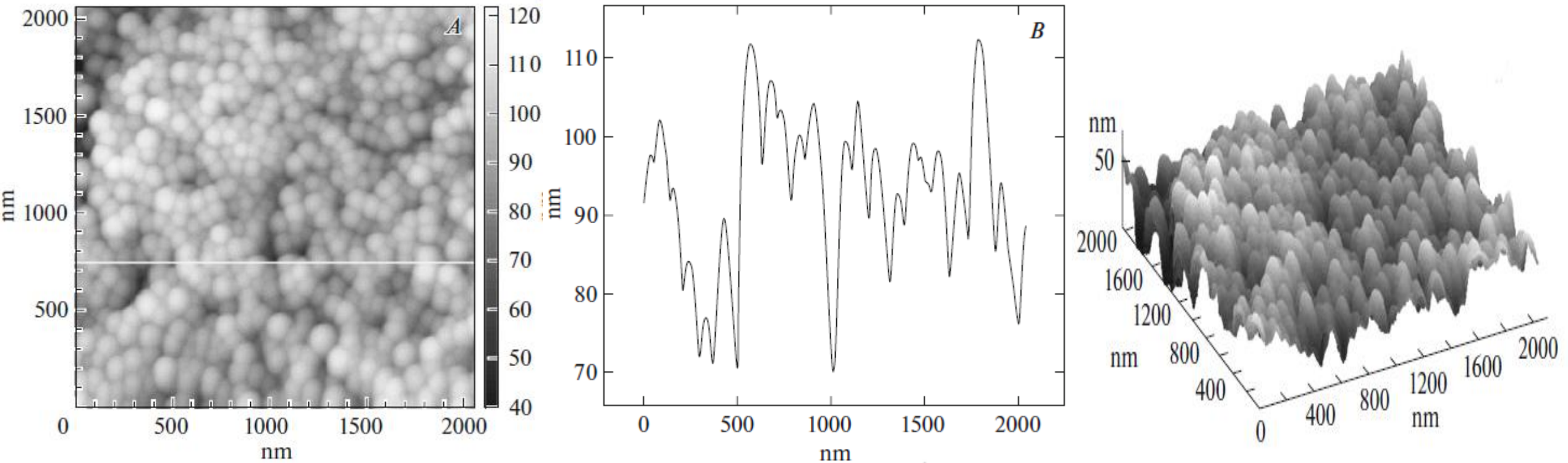
Распределение углеродных квантовых точек по размеру при разных концентрациях PEDOT:PSS



Размеры частиц варьировались в следующих диапазонах: от 20 до 90 нм и от 30 до 100 нм, с размерами пиков в 40 и 50 нм для композитов CQDs+PEDOT:PSS с концентрациями 3% и 50%.

Результаты АСМ: углеродные квантовые точки с проводящим полимером PEDOT:PSS

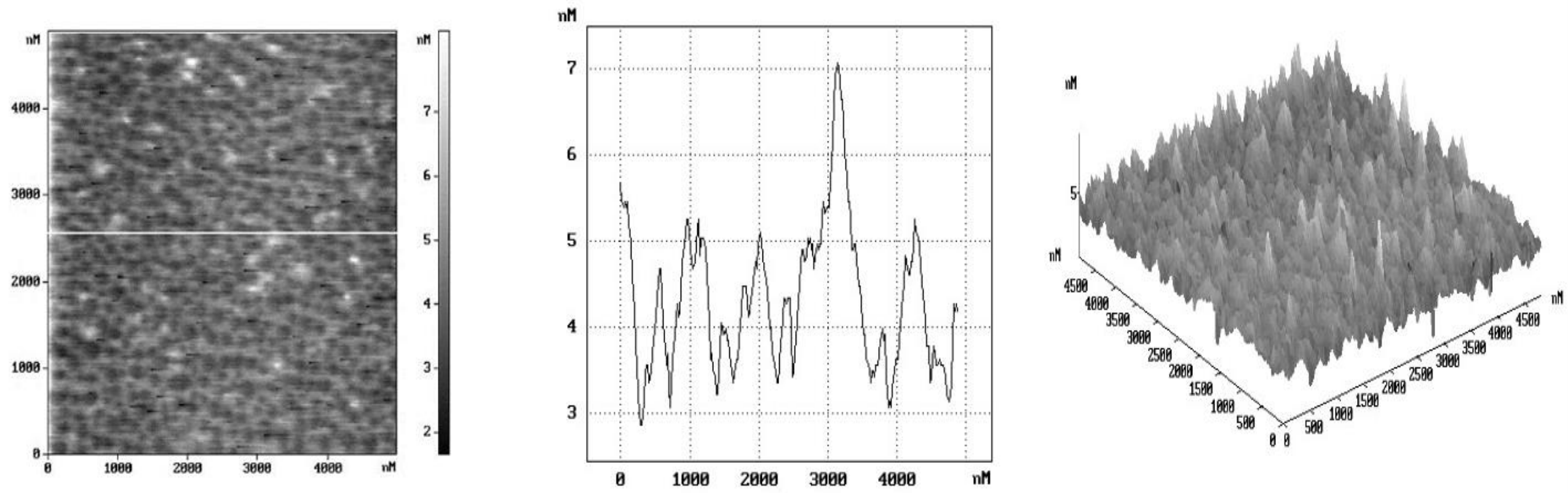
CQDs



Средний диаметр зерен в этих пленках варьируется в пределах 50-100 нм, а их высота составляет около 50 нм, что соответствует размерам самих УКТ.

Результаты АСМ: углеродные квантовые точки с проводящим полимером PEDOT:PSS

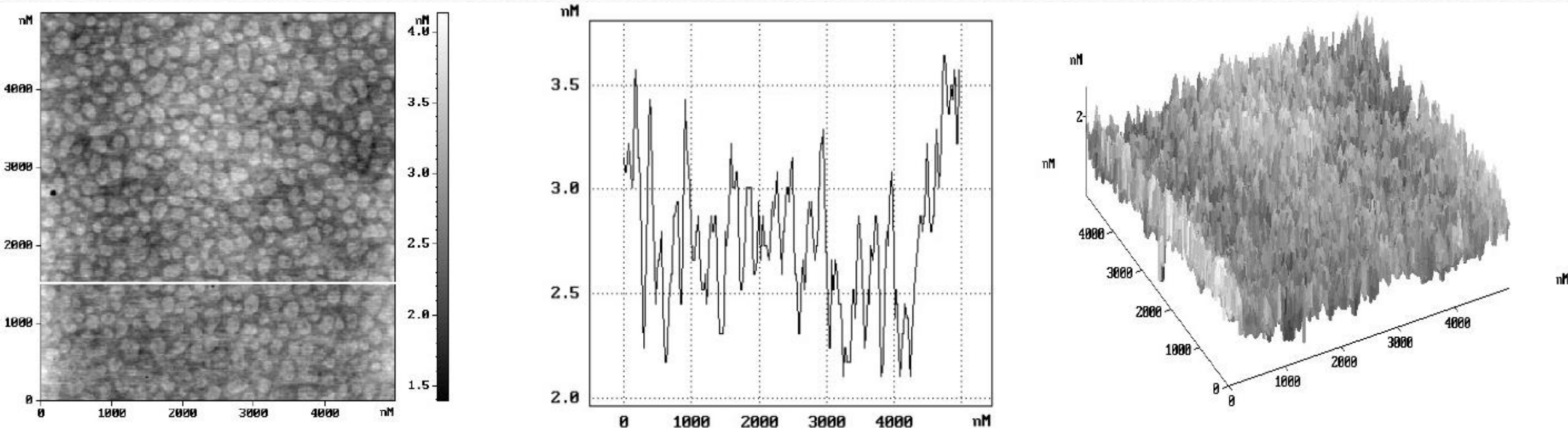
3% CQDs/PEDOT:PSS



Углеродные наночастицы в этих композитах имеют сферическую форму с размерами 150 нм. Высота наночастиц 2-4 нм.

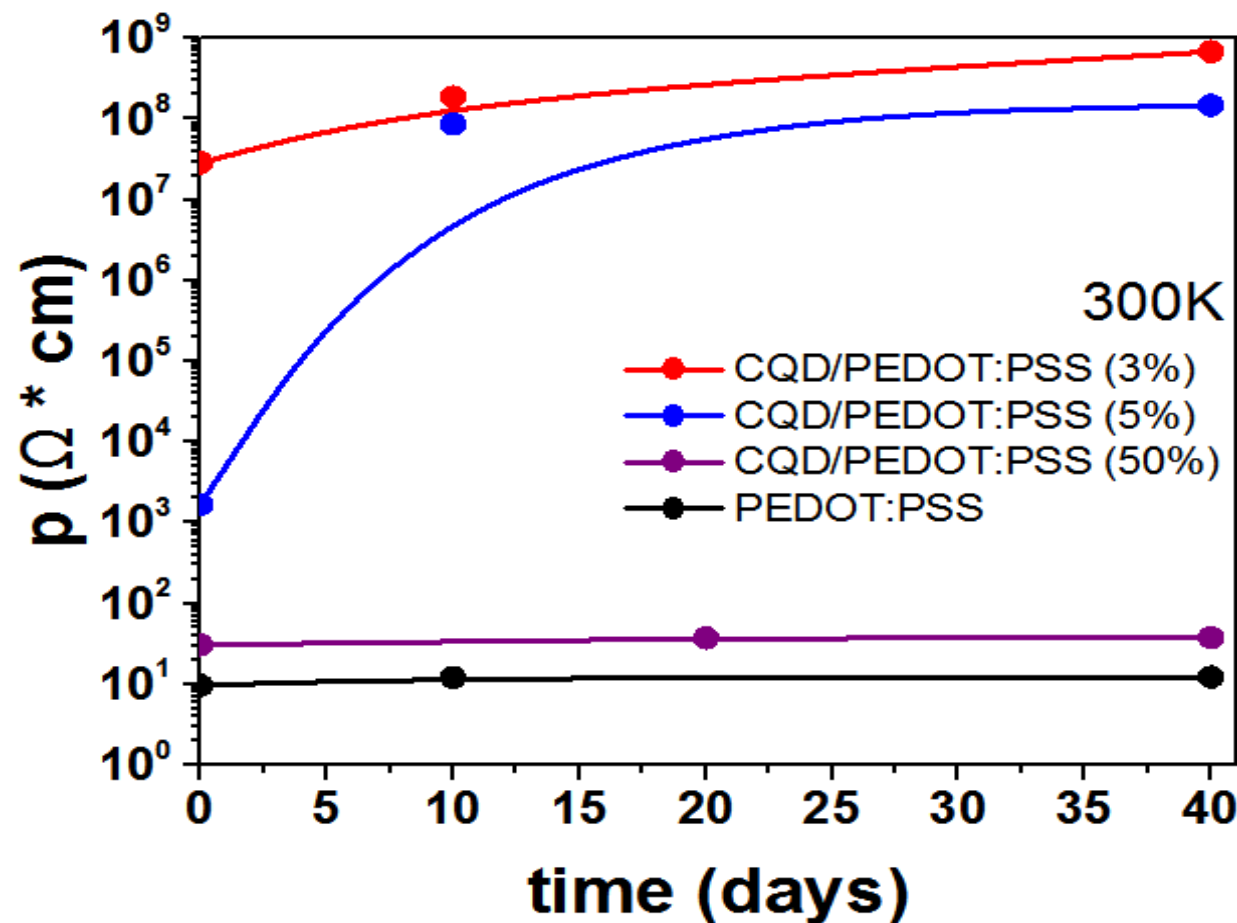
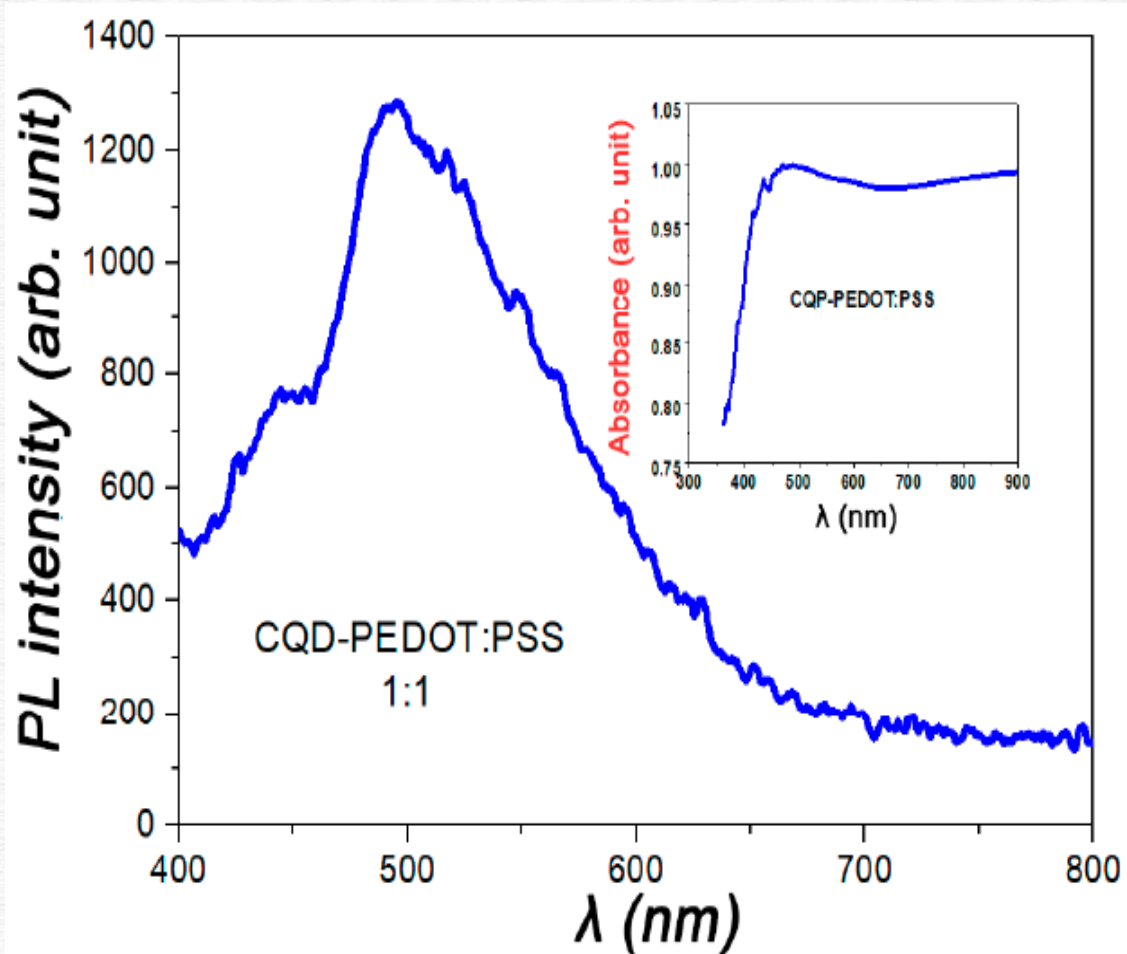
Результаты АСМ: углеродные квантовые точки с проводящим полимером PEDOT:PSS

50% CQDs/PEDOT:PSS



Углеродные наночастицы в этих композитах имеют сферическую форму с размерами 50-100 нм. Высота наночастиц 0,5-1 нм. С увеличением доли PEDOT:PSS в растворе увеличивается количество наночастиц, но уменьшается их высота, что может свидетельствовать о влиянии PEDOT:PSS на процесс формирования наночастиц.

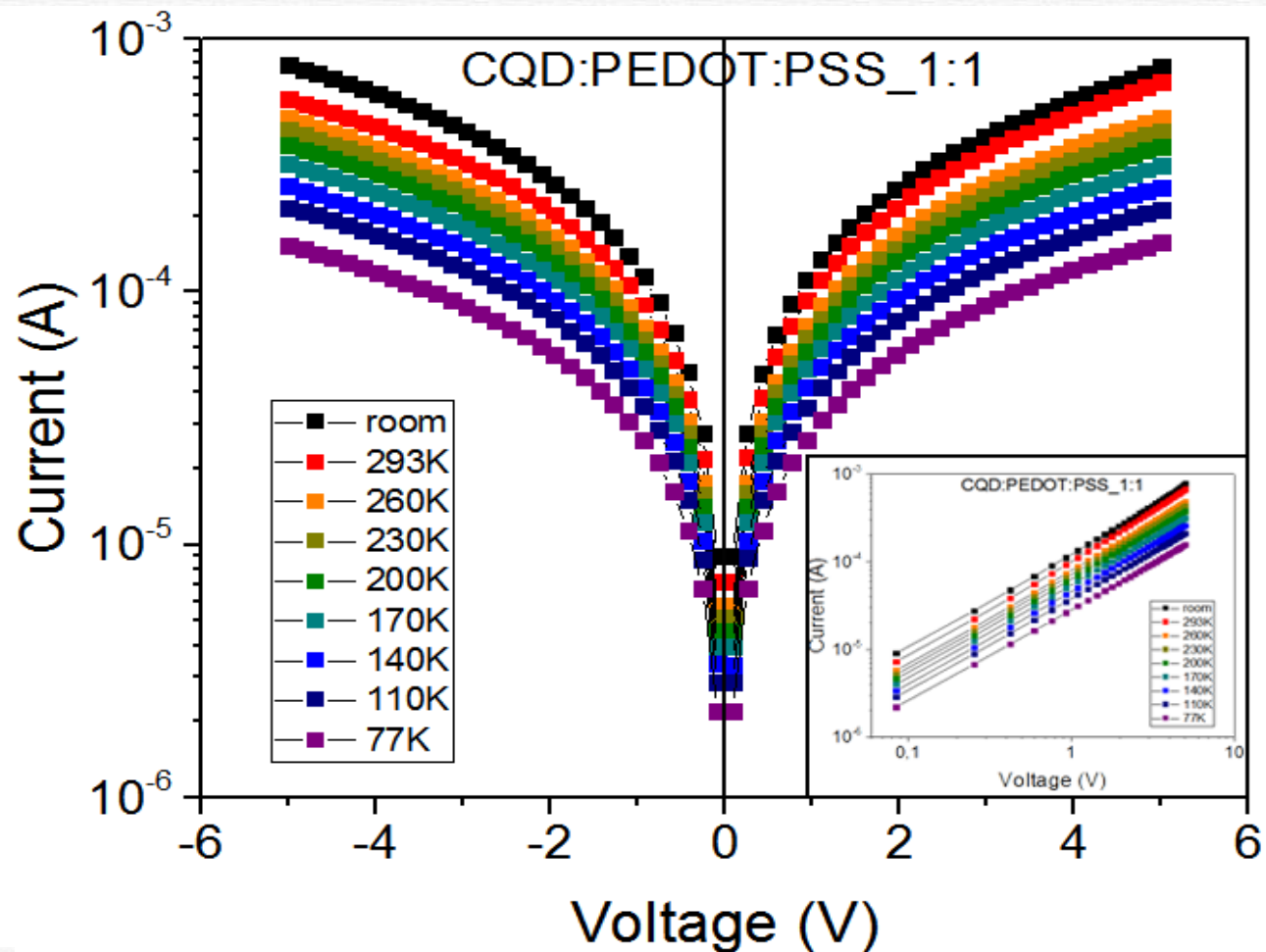
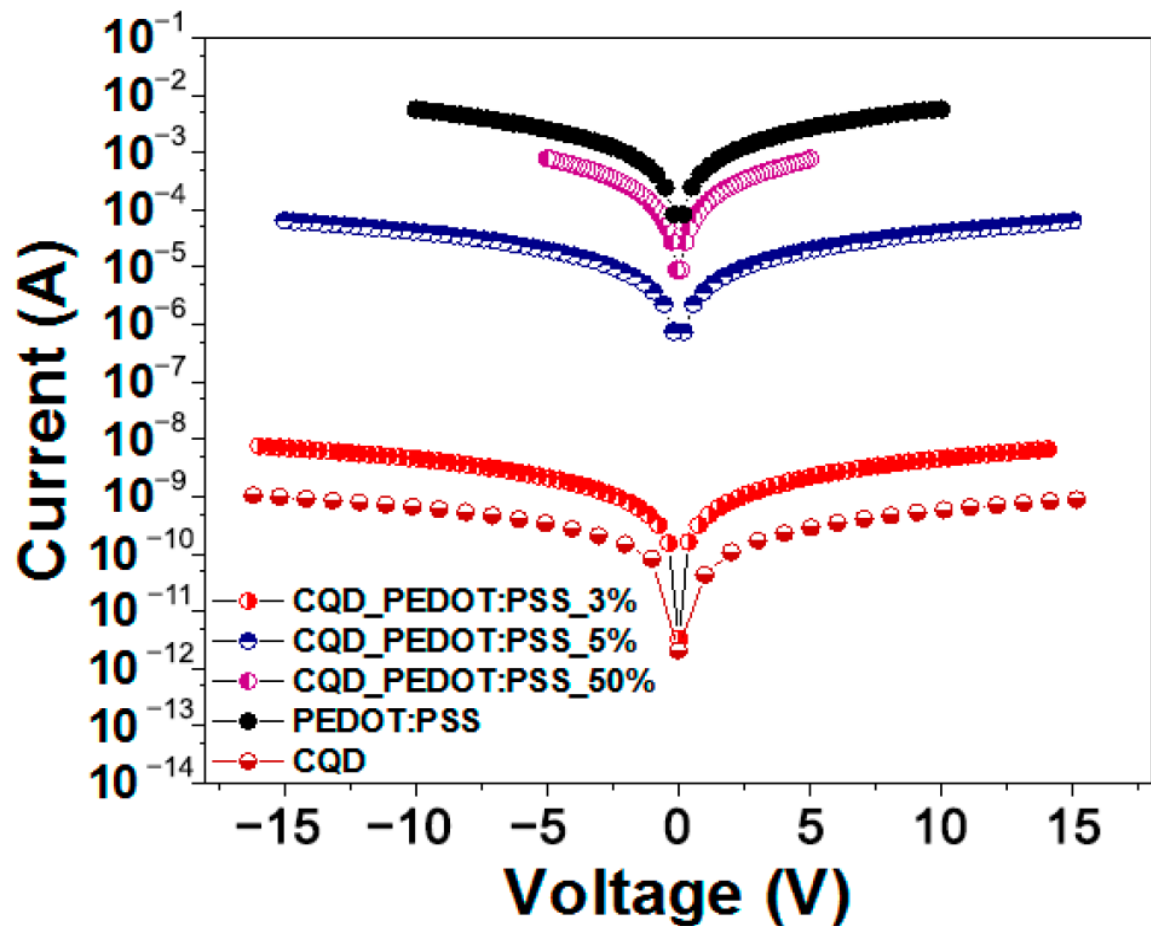
Исследование композитных пленок



Синергетический эффект CQDs и PEDOT:PSS увеличивает поглощение композита по сравнению с чистыми CQDs и PEDOT:PSS.

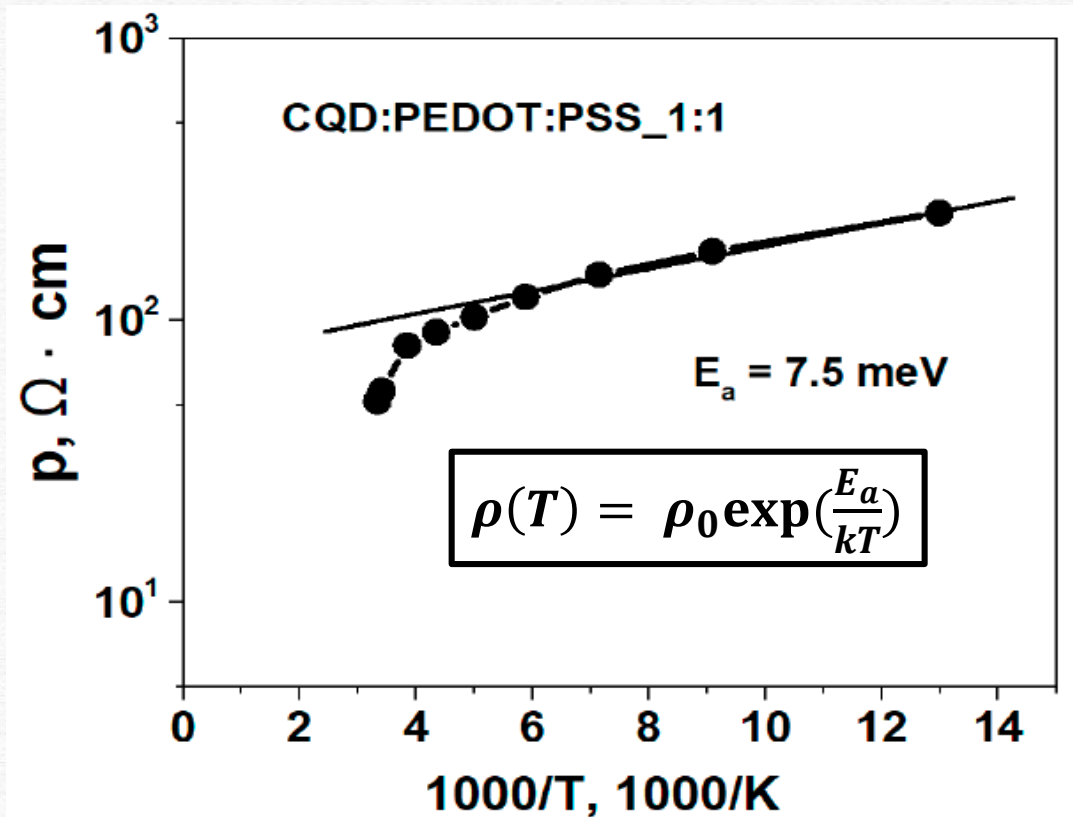
Комбинация CQDs с PEDOT:PSS позволяет создать стабильный композит, который обладает улучшенной стабильностью по сравнению с чистой пленкой PEDOT:PSS

Влияние концентрации углеродных точек на электрические свойства их композитов с проводящим полимером

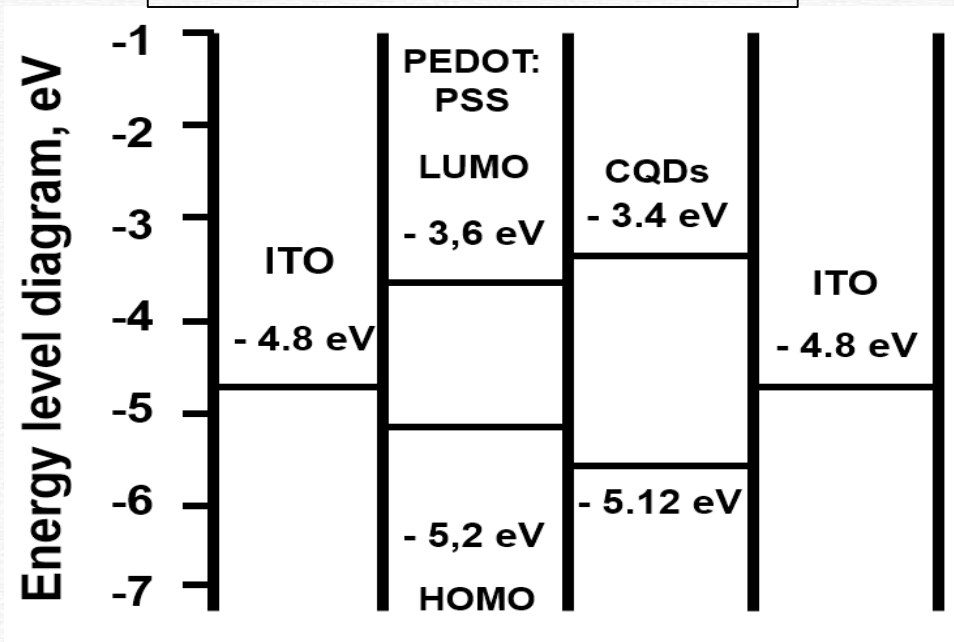


С уменьшением концентрации PEDOT:PSS электропроводность композитов снижается. Наличие линейности вольт-амперных характеристик делает данный материал перспективным для использования в электронных устройствах.

Влияние концентрации углеродных точек на электрические свойства их композитов с проводящим полимером



$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}\right)$$



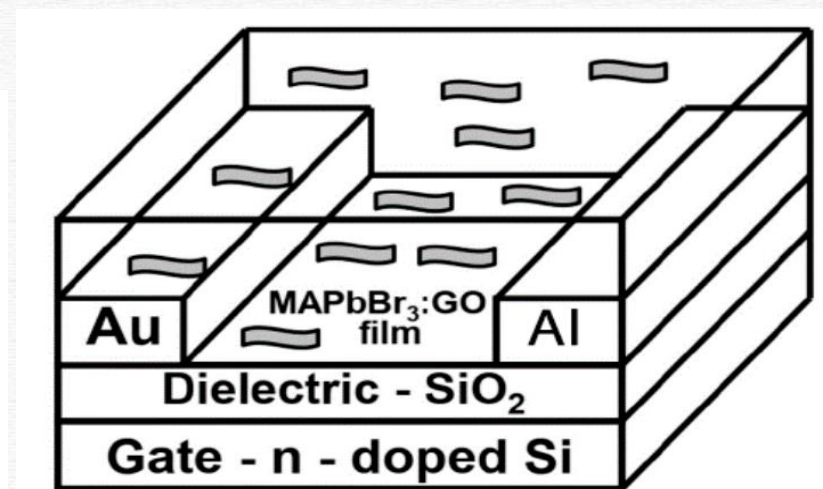
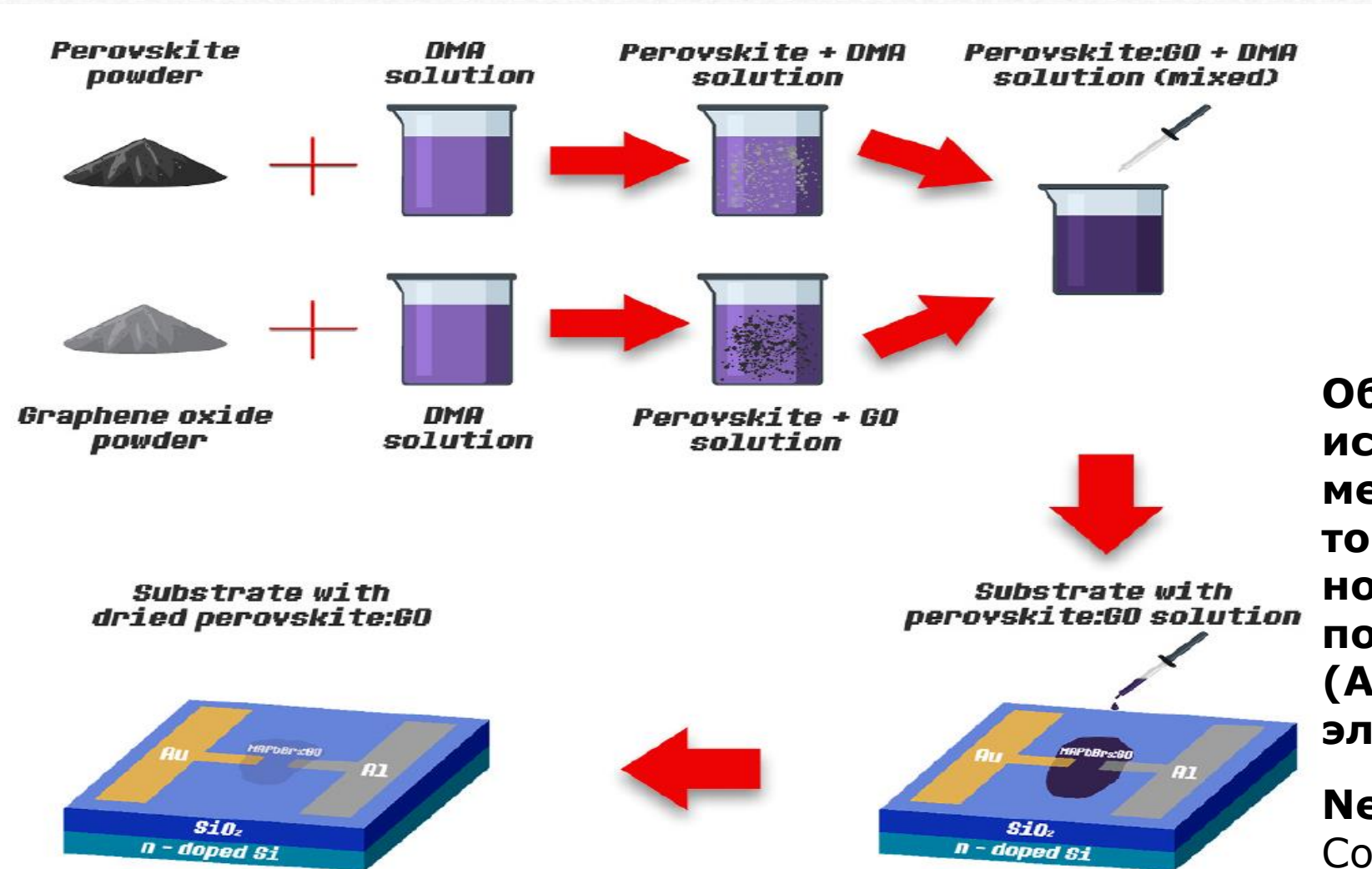
Энергия активации (7,5 мэВ) указывает на прыжковую проводимость носителей заряда между примесными состояниями в запрещенной зоне.

Неравномерное распределение CQDs в матрице PEDOT:PSS приводит к формированию участков на поверхности полимера PEDOT:PSS, не покрытых CQDs. Именно через эти участки происходит основной перенос носителей заряда в таких системах.

Научное положение №3

Композитные пленки CQDs+PEDOT:PSS демонстрируют более высокую проводимость, чем чистые пленки CQDs, а также более высокую стабильность, чем чистые пленки PEDOT:PSS.

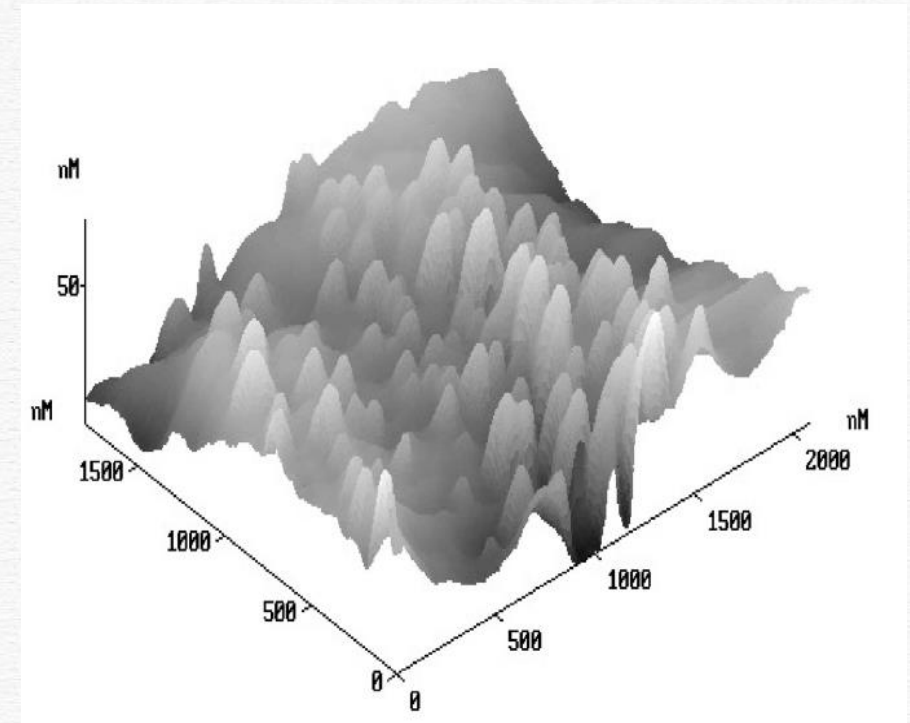
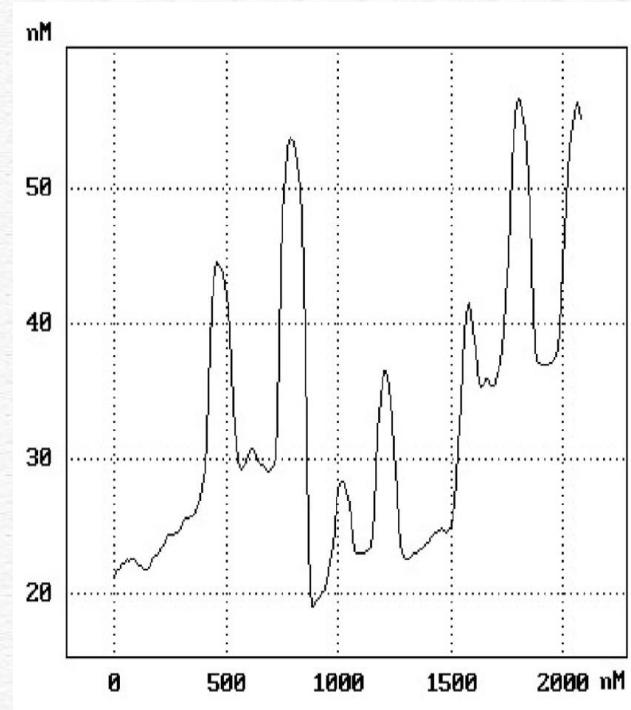
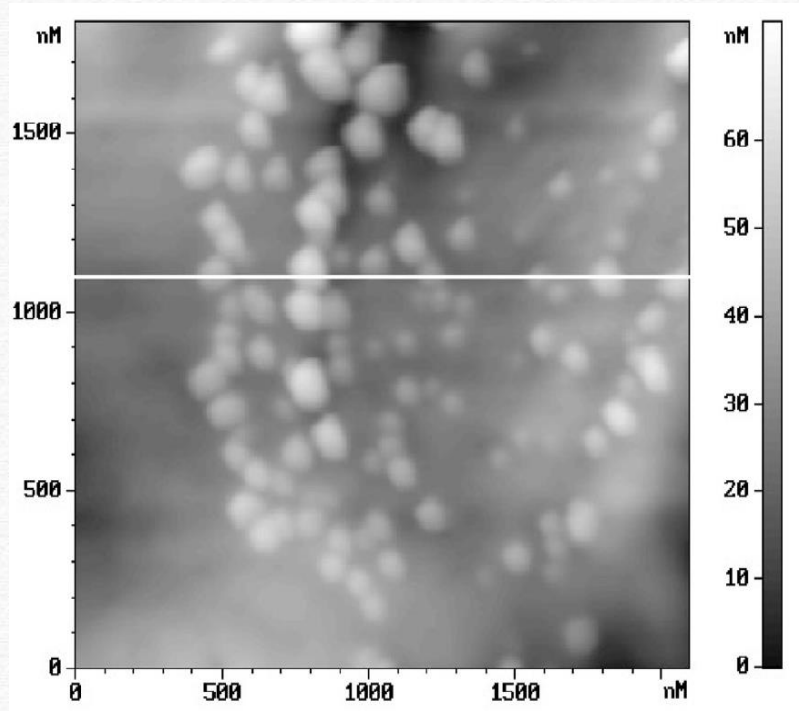
Глава 6. Влияние изменения температуры на поведение двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора для нейроморфных операций



Образцы были изготовлены с использованием порошков металлоорганических перовскитов и оксида графена в планарной геометрии с использованием подложек Si - SiO₂ с золотыми (Au) и алюминиевыми (Al) электродами.

Nenashev G.V. et al. // Solid State Commun. 348, 114768 (2022).

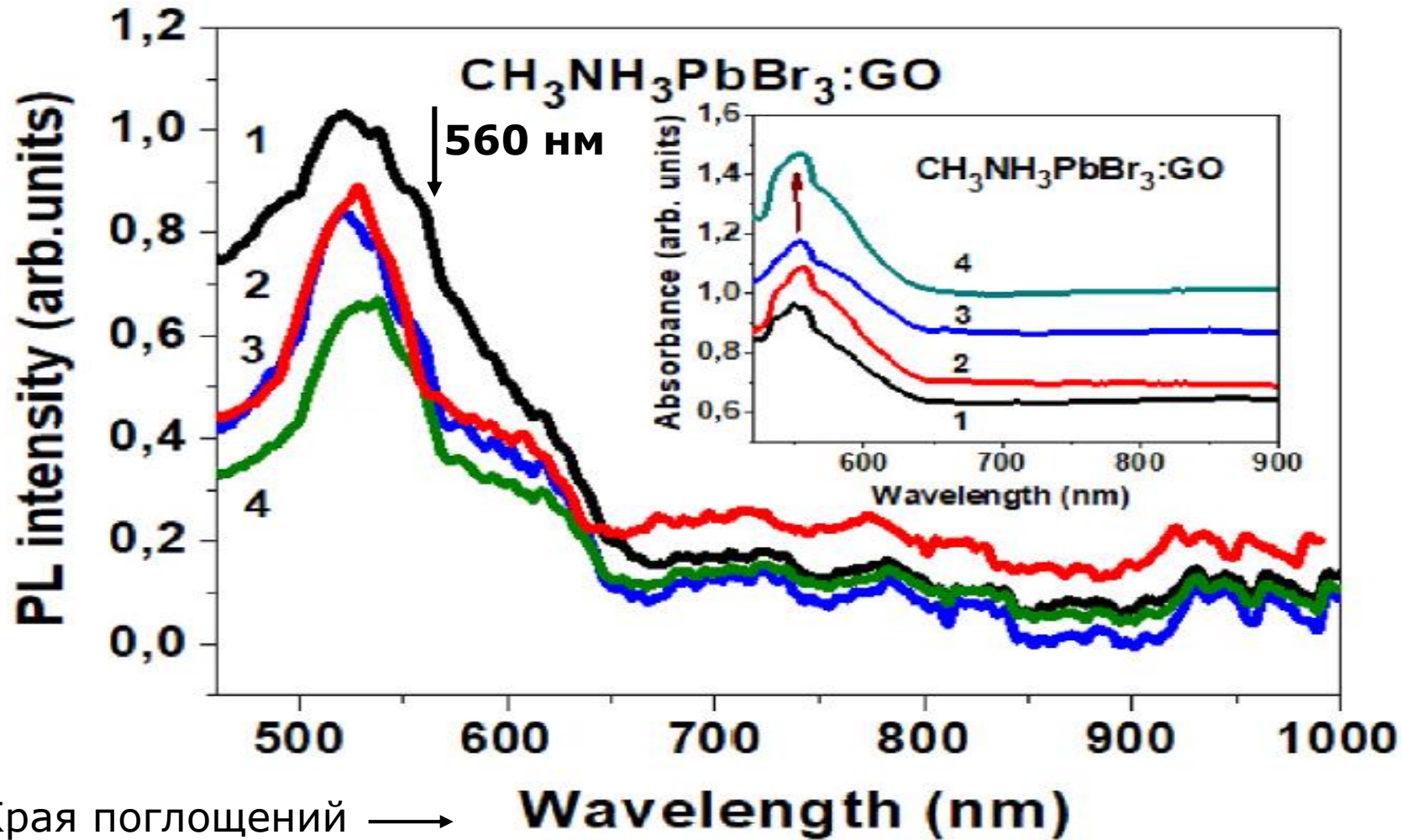
АСМ для композитных пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$



$$R_{\text{rms}} = 9,9 \text{ нм}$$

R_{rms} - Среднеквадратичная шероховатость

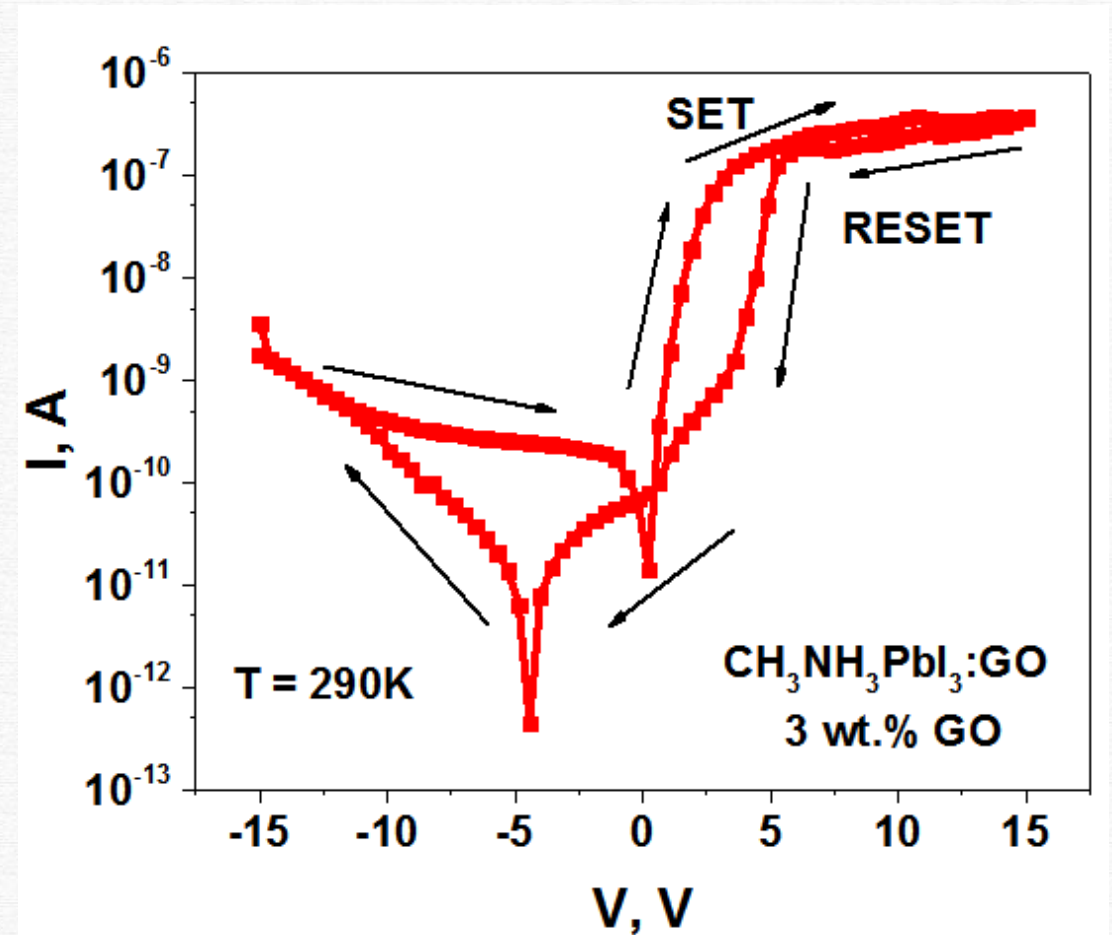
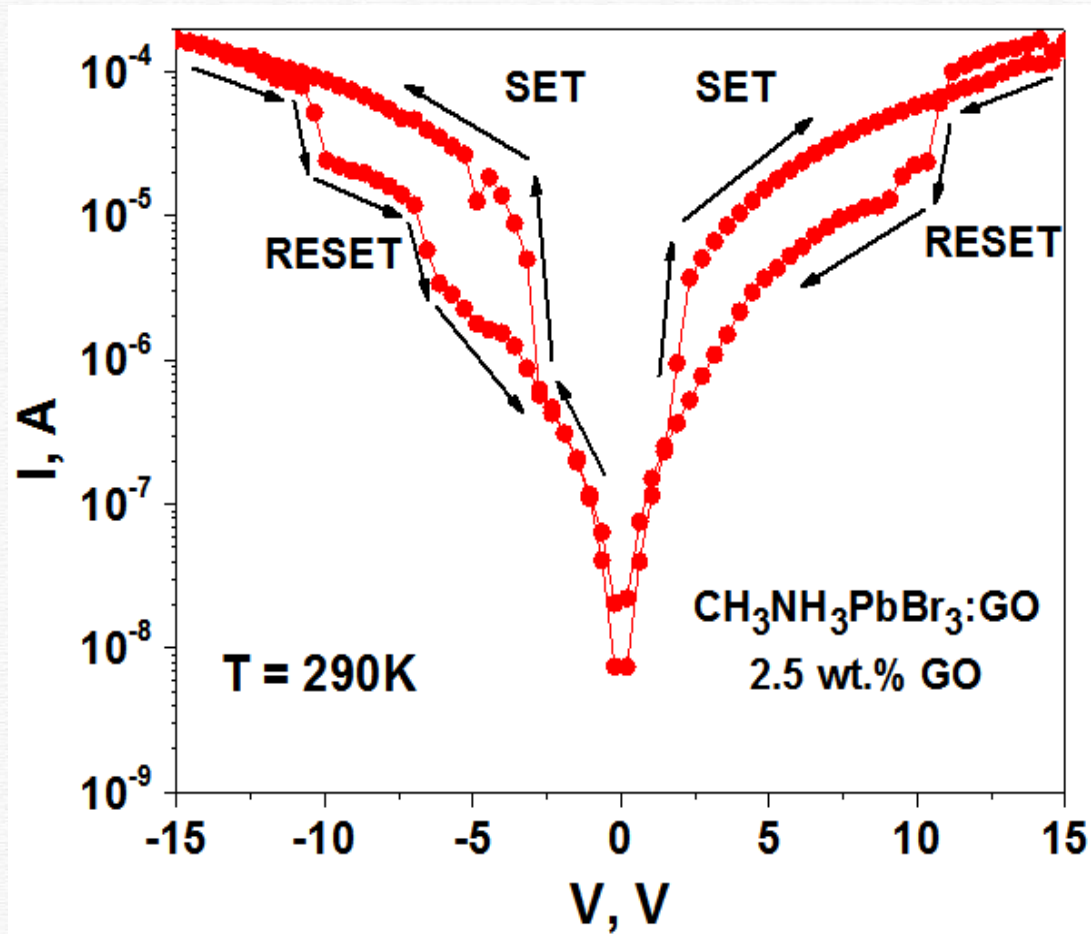
Спектры фотолюминесценции и поглощения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$



1. Нет GO
2. 2% GO
3. 5% GO
4. 10% GO

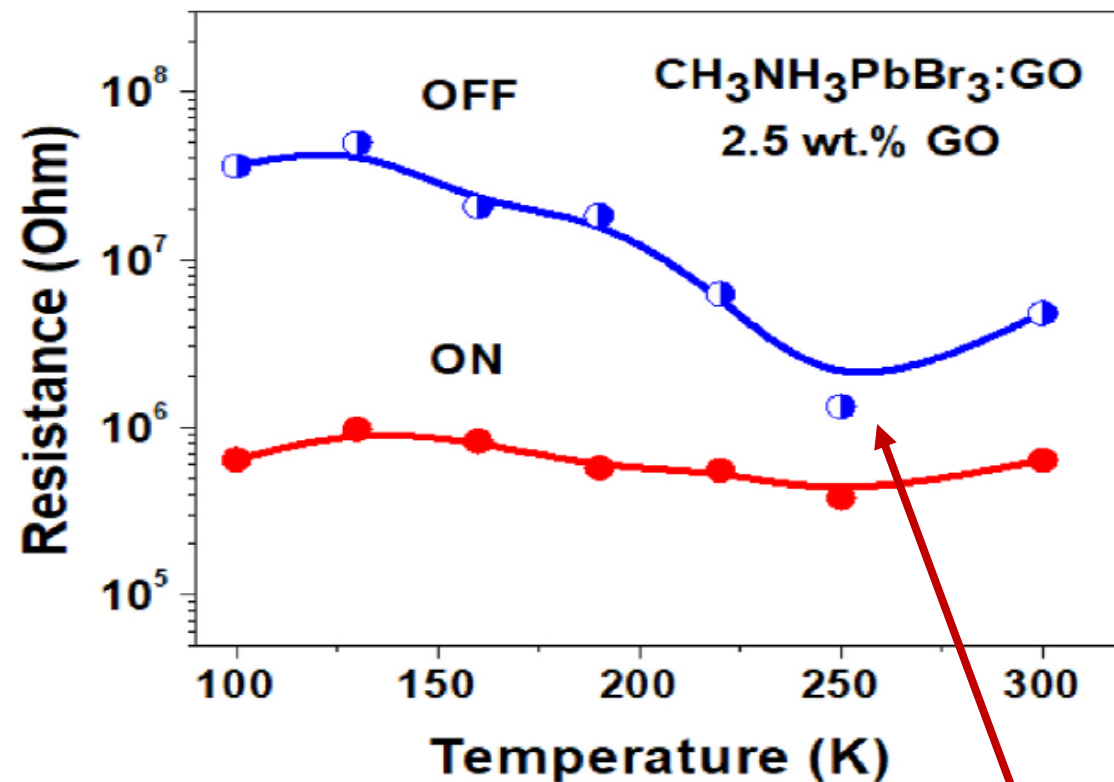
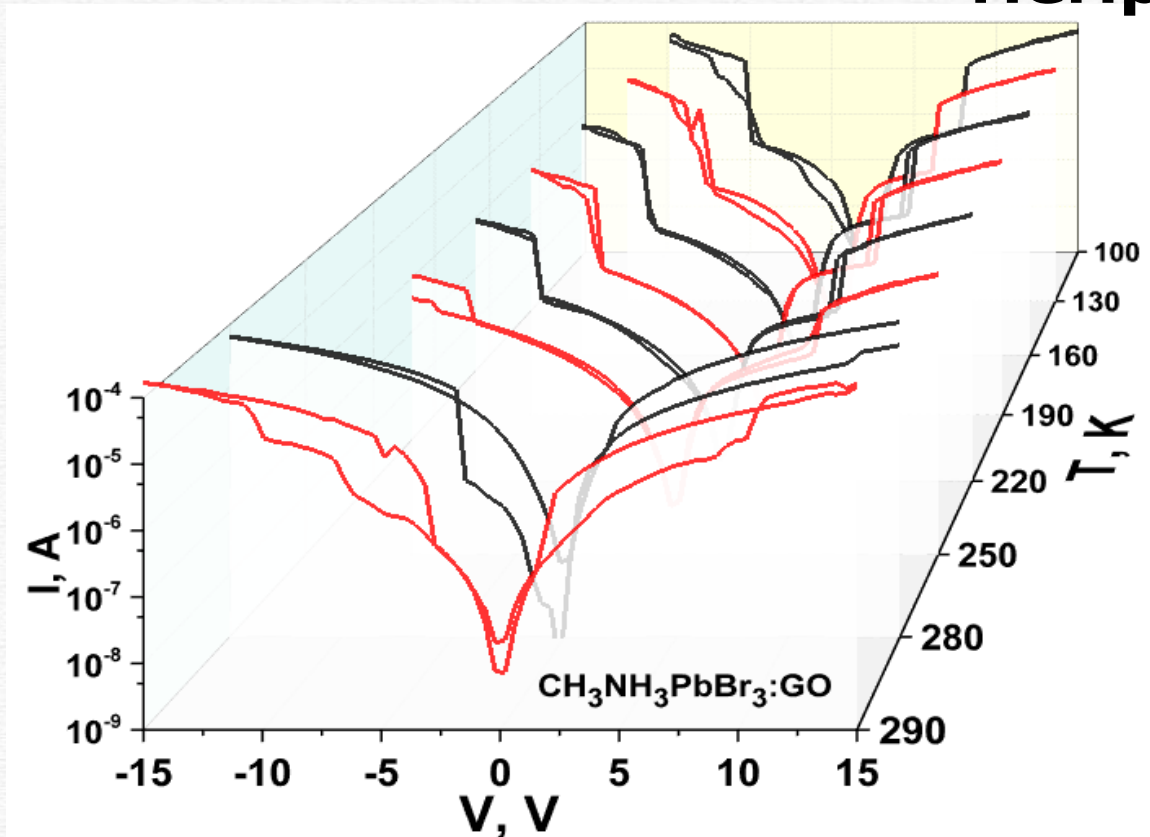
Добавление частиц GO до 10 мас.% в матрицу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ приводит к значительному увеличению поглощения (примерно в два раза) и подавлению интенсивности фотолюминесценции (более чем на ~30%).

Эффект резистивного переключения двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



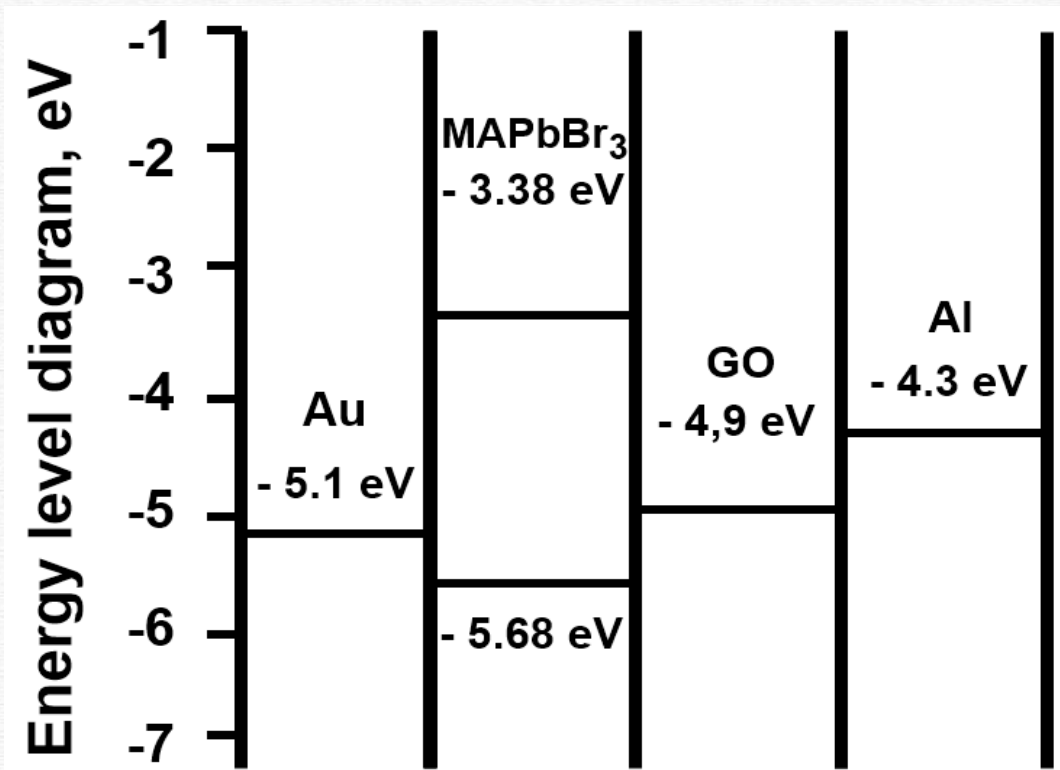
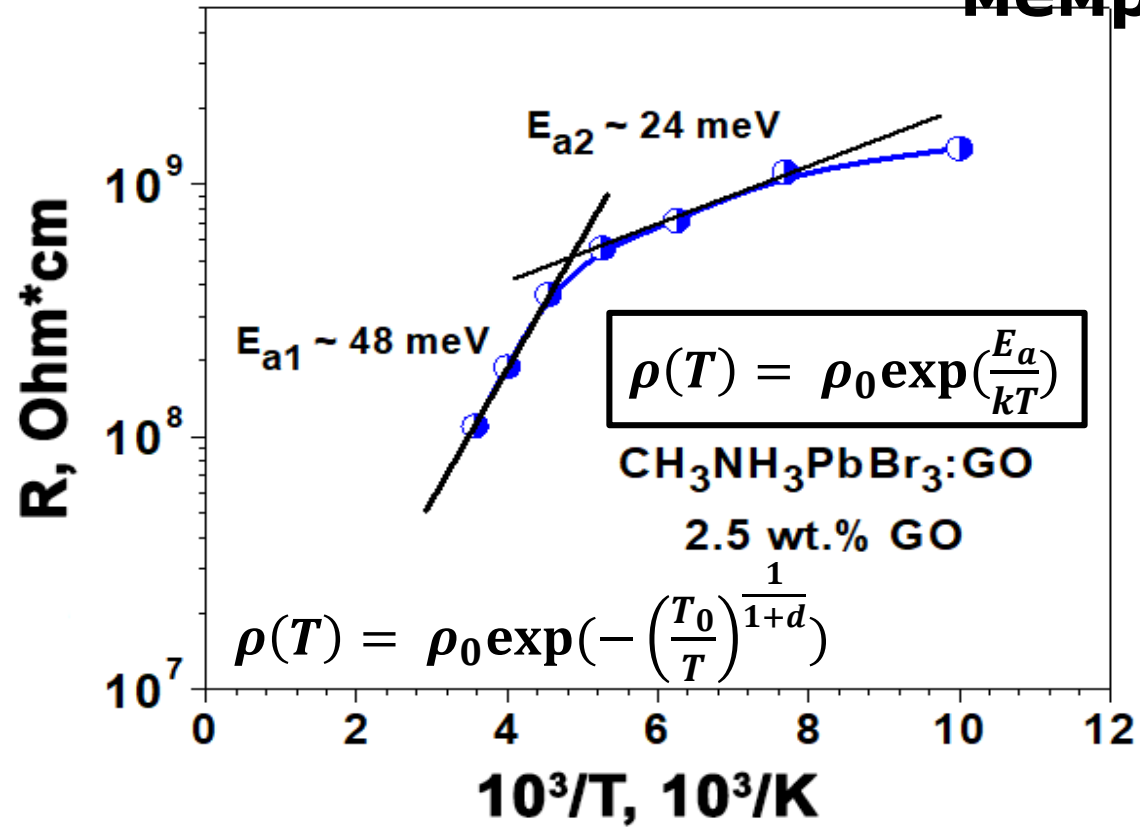
Заметный гистерезис вольт-амперной характеристики (ВАХ), наблюдаемый в обоих образцах, обусловлен миграцией катионов CH_3NH_3 в пленках $CH_3NH_3PbBr_3$ и $CH_3NH_3PbI_3$ при температуре 290 К.

Влияние температуры на поведение двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



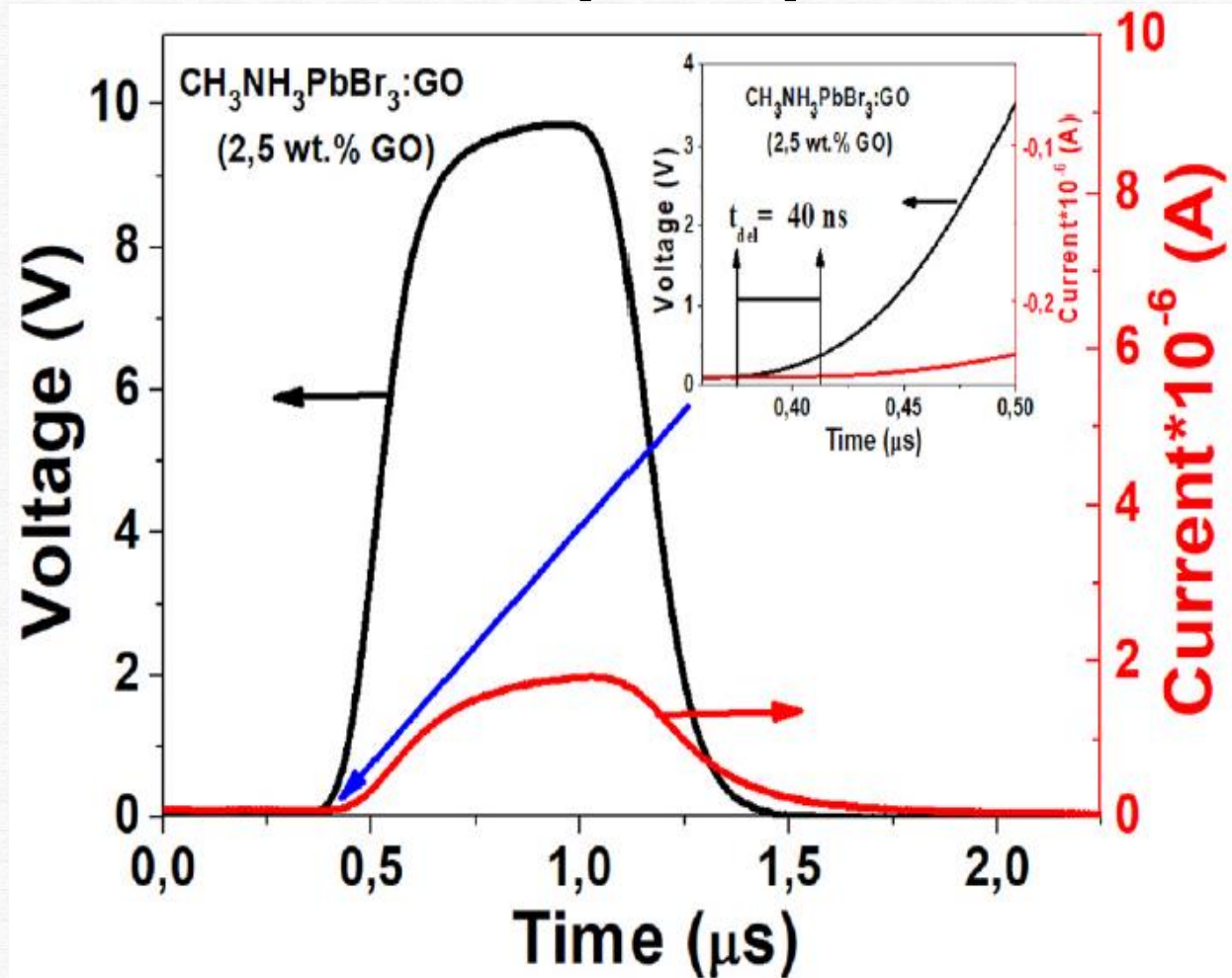
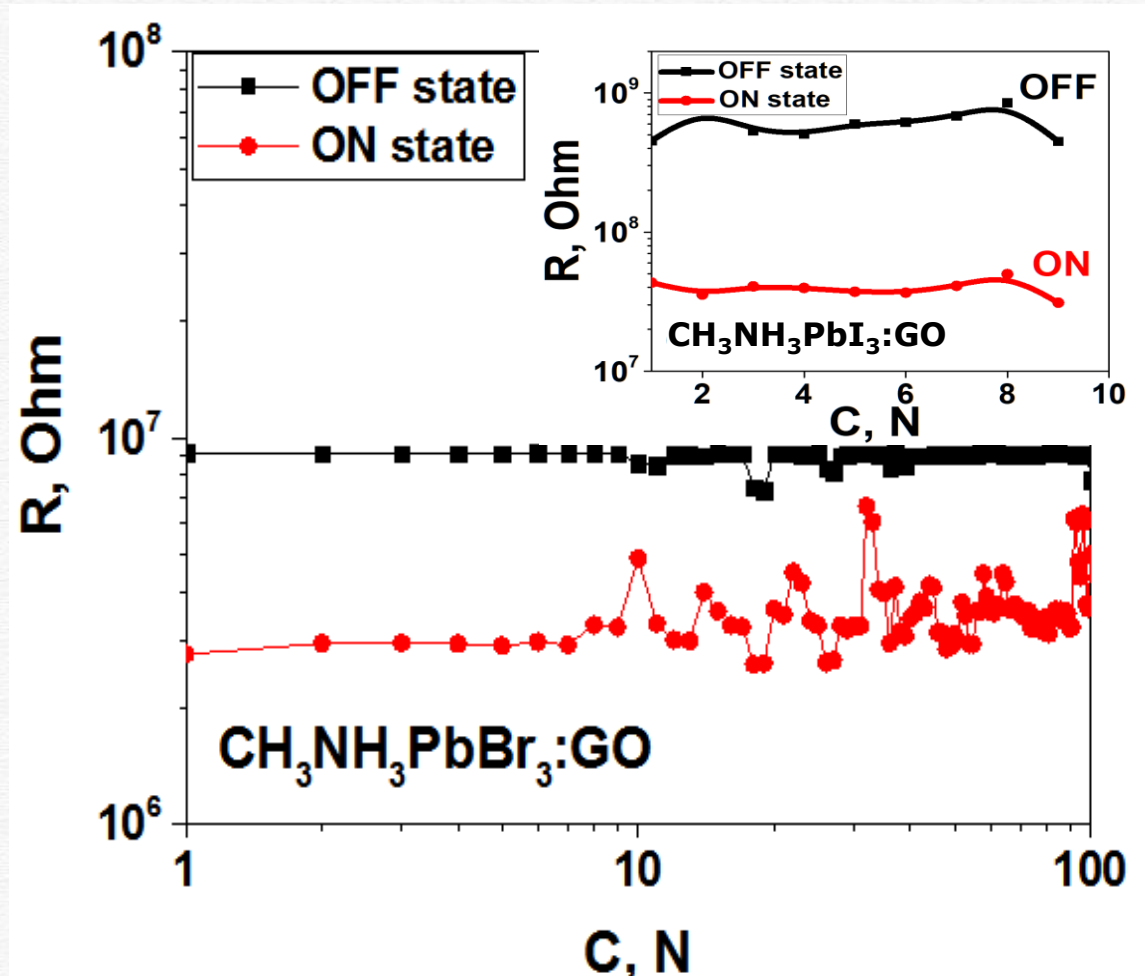
Эффект резистивного переключения более выражен при T ниже 200 K при этом сопротивление в выключенном состоянии проходит через минимум при 250 K и возрастает при понижении температуры. Данный эффект объясняется переходом от миграции ионов к электронной проводимости во внешнем электрическом поле с возможным влиянием фазового структурного перехода в пленке перовскита при $T < 200\text{K}$

Влияние температуры на поведение двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



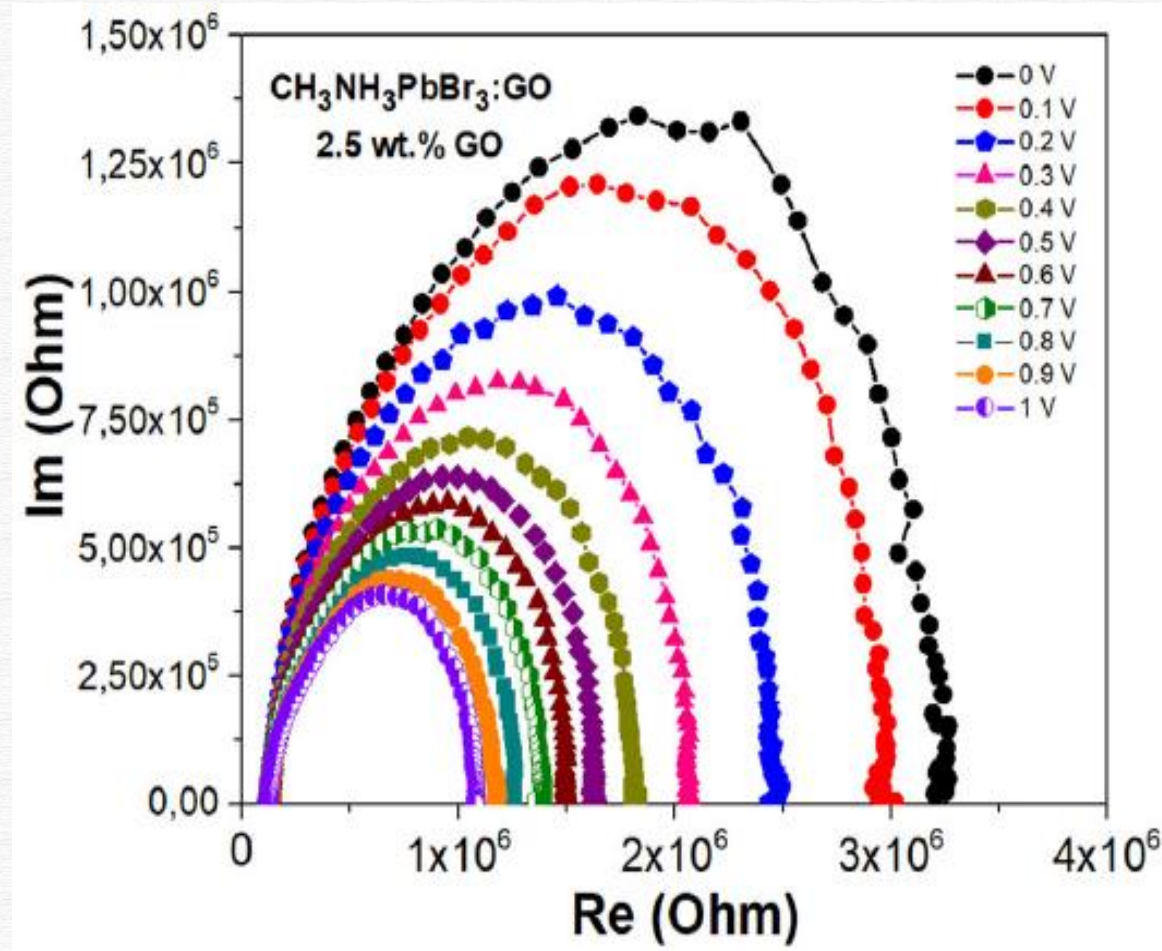
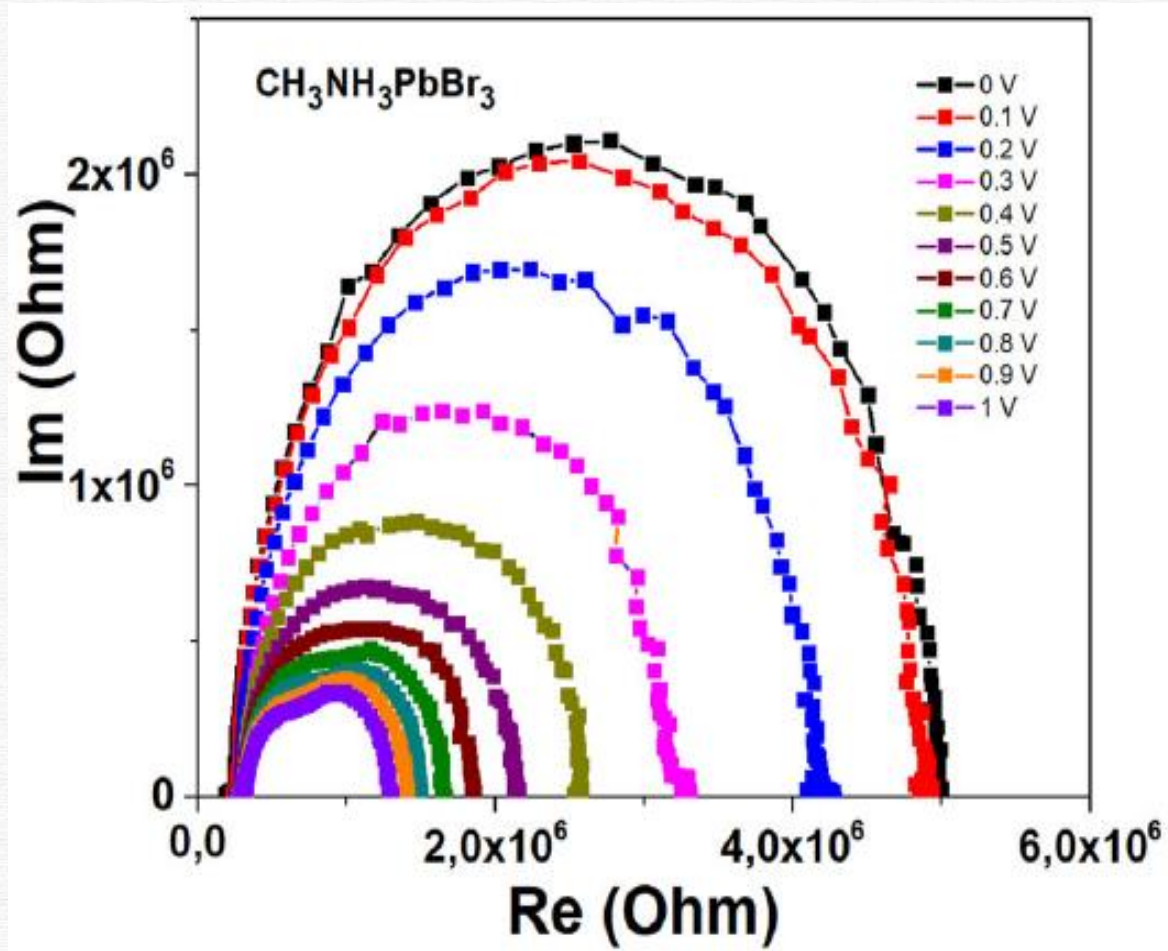
Зависимость удельного сопротивления типична для модели прыжкового транспорта с переменной длиной прыжка. Проводимость этих материалов при комнатной температуре может быть объяснена миграцией катионов CH_3NH_3 в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и электронной проводимостью через кислородные вакансии в GO под влиянием внешнего электрического поля.

Стабильность двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



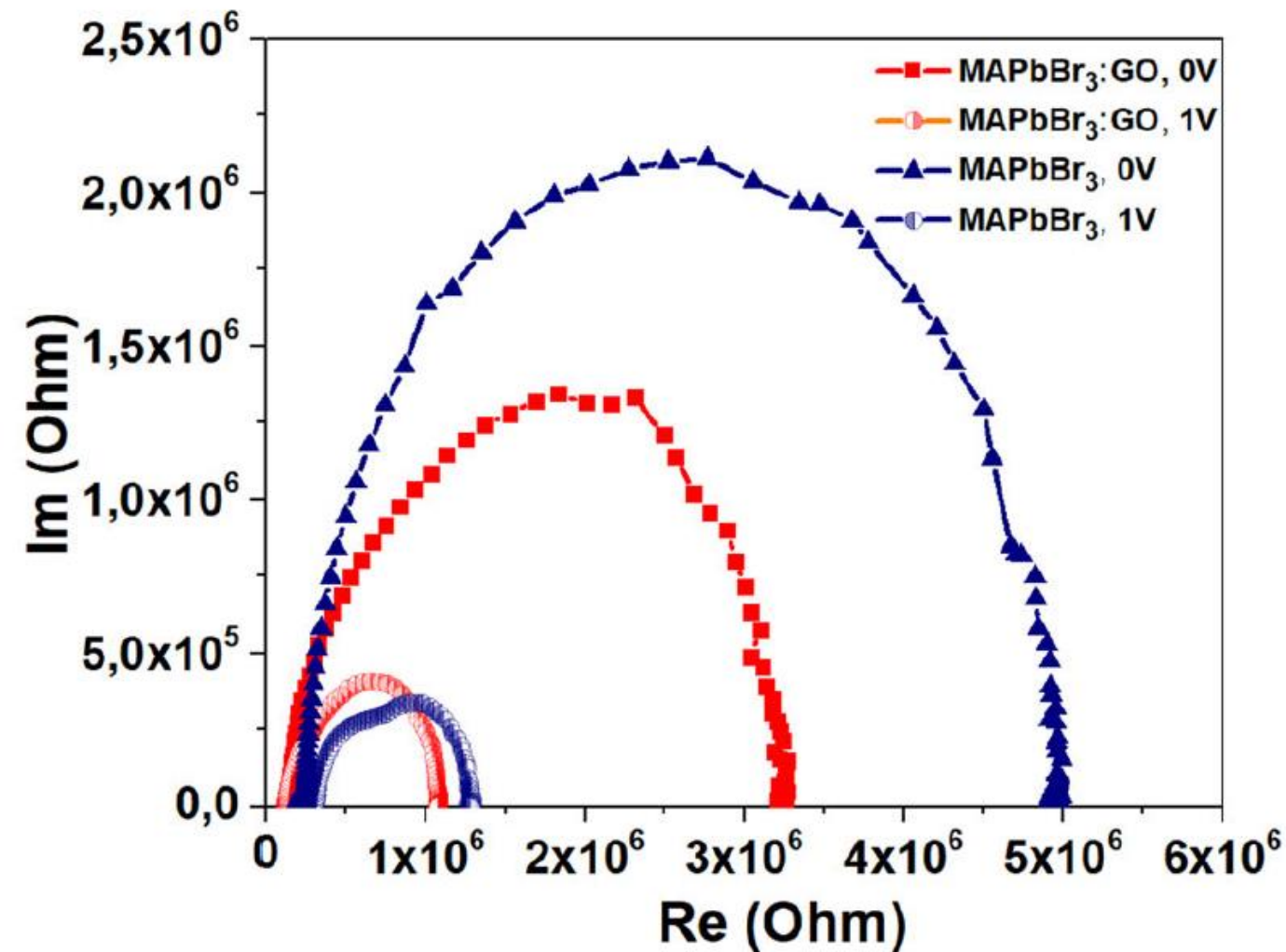
Задержка между моментами подачи импульсов напряжения и регистрации соответствующих импульсов тока составила 40 наносекунд. Значение задержки интерпретировано как время процесса включения в запоминающем устройстве.

Импедансная спектроскопия двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



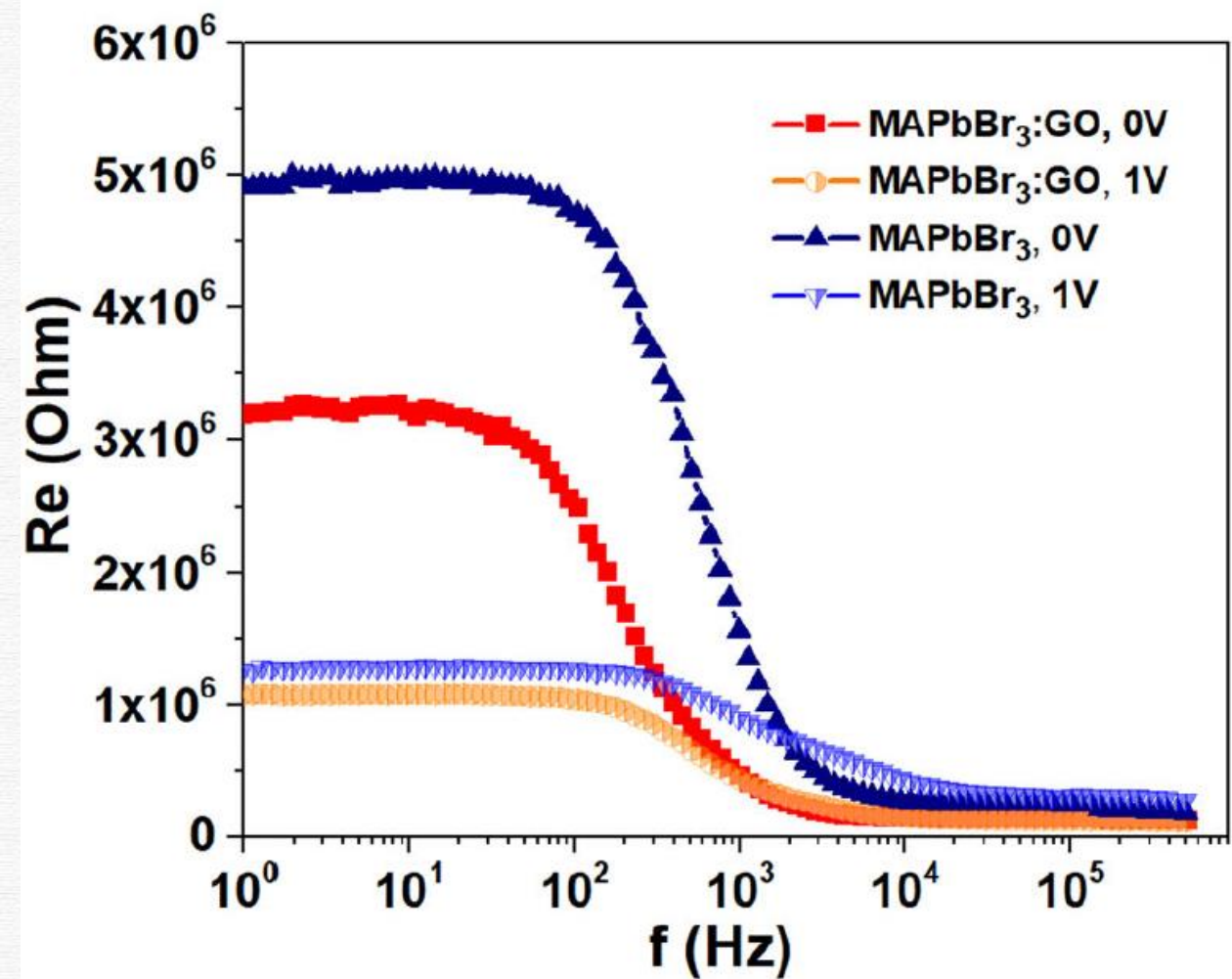
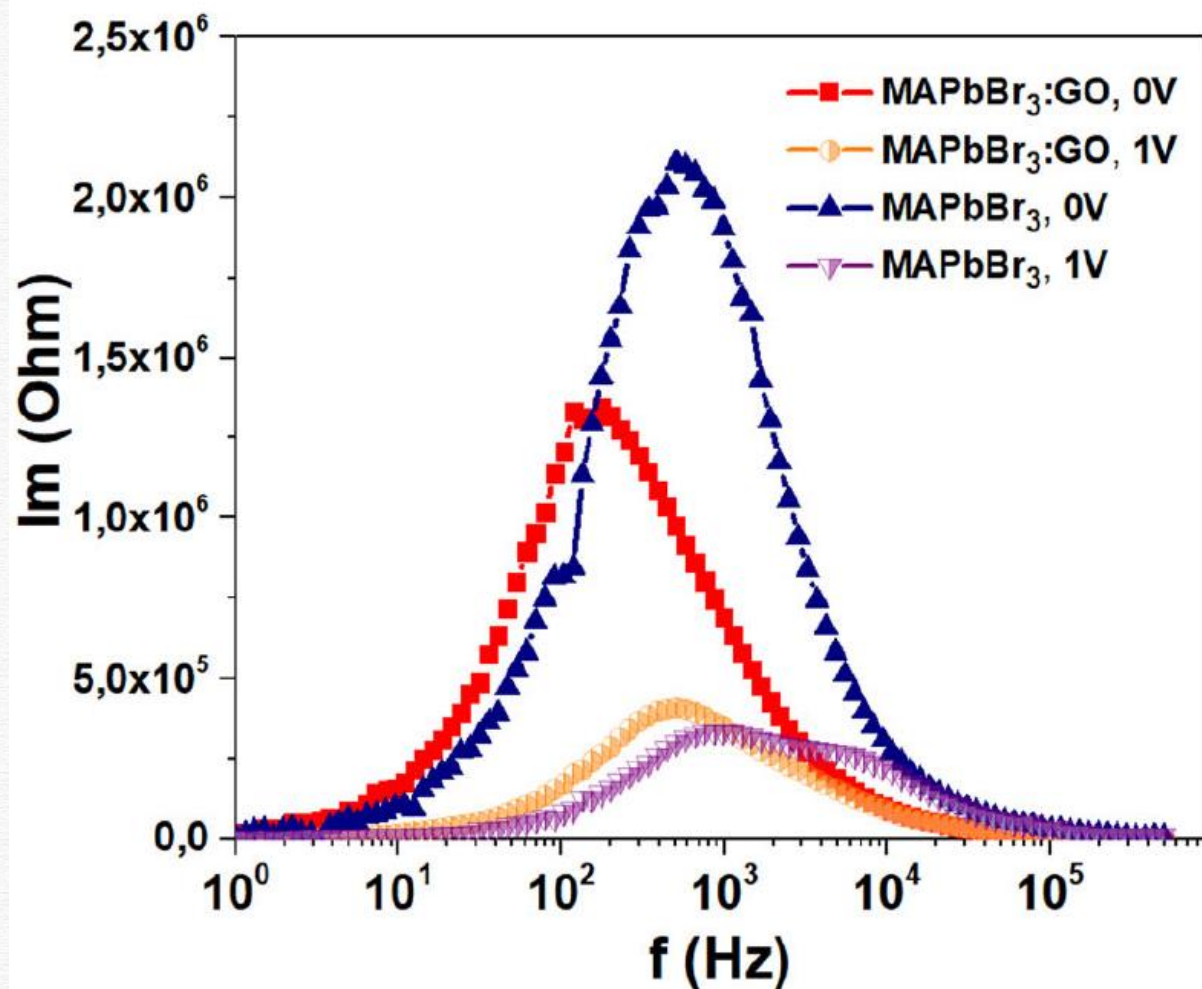
Результаты импедансной спектроскопии для образцов CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbBr₃:GO при различных напряжениях смещения

Импедансная спектроскопия двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



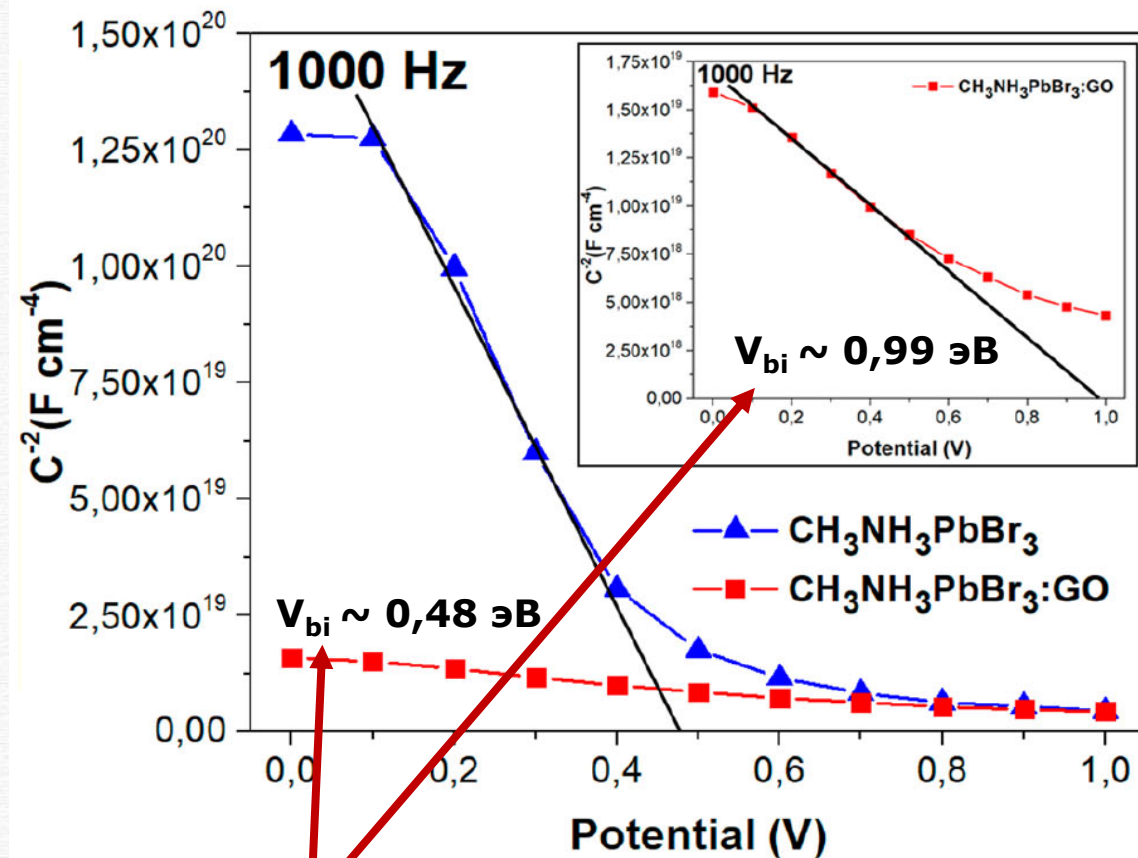
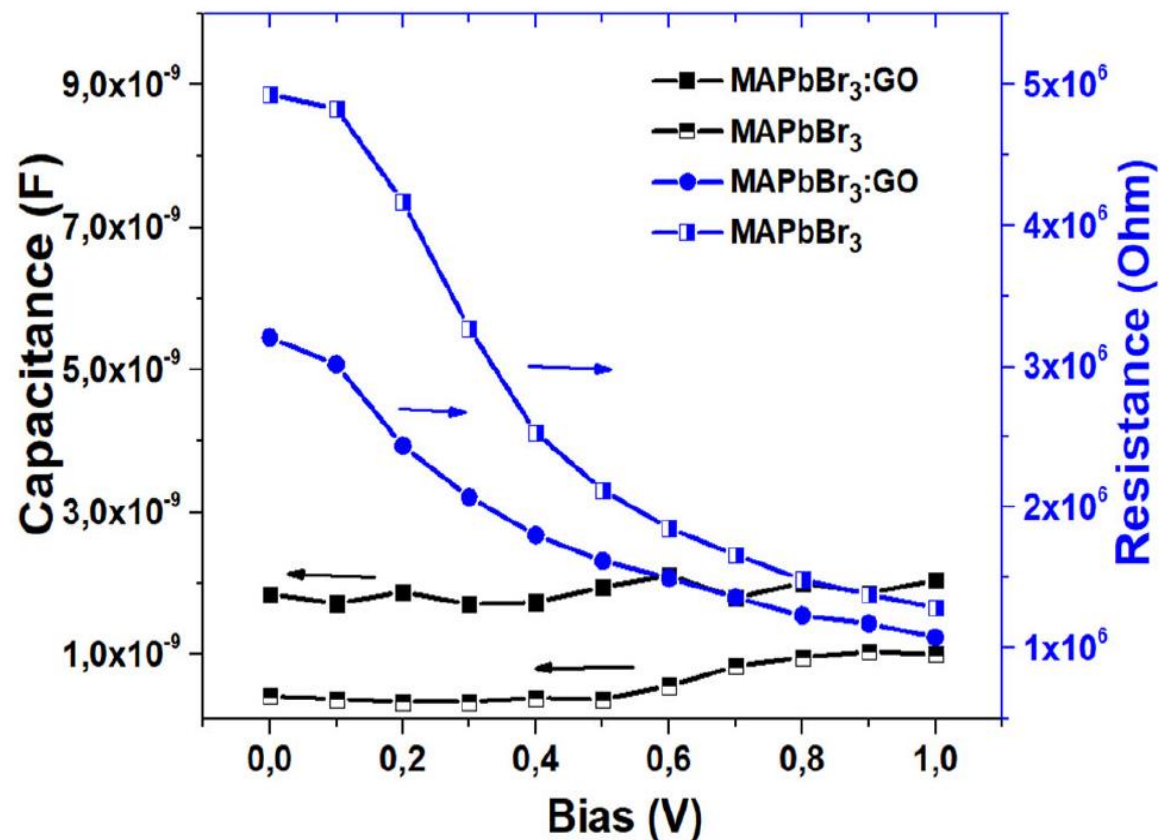
Искажение полукруга в области высоких частот для образца без оксида графена более заметно при увеличении напряжения смещения, что указывает на деградацию устройства под воздействием воздуха с высокой влажностью. Образец с оксидом графена демонстрирует меньшую деградацию

Импедансная спектроскопия двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



Частотные зависимости для образцов $CH_3NH_3PbBr_3$ и $CH_3NH_3PbBr_3:GO$ при различных напряжениях смещения

Импедансная спектроскопия двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



Для солнечных элементов с р-п переходом напряжение разомкнутой цепи устройства при освещении ограничено V_{bi} (диффузионным потенциалом) перехода. Разницу в значении V_{bi} можно объяснить более равномерным распределением носителей по поперечному сечению образца благодаря оксиду графена.

Научное положение №4

На основе эффекта резистивного переключения пленок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и частиц оксида графена создан двухполюсный перезаписываемый мемристор для нейроморфных операций. Обнаружено, что время переключения составляет ~ 40 нс и эффект более выражен при температурах ниже 250 К, где преобладает электронный транспорт. Изменение электропроводности при температурах от 290 К до 100 К объясняется переходом от миграции ионов к электронной проводимости во внешнем электрическом поле с возможным влиянием фазового структурного перехода в пленке перовскита при $T < 200$ К.

Заключение

1. Композитные пленки на основе металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, при 1-3 мас. % частиц GO, демонстрируют **эффекты резистивного переключения**, связанные с захватом и накоплением носителей заряда в частицах GO.
 2. На основе эффекта резистивного переключения пленок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и частиц GO **создан и исследован двухполюсный перезаписываемый мемристор** для нейроморфных операций. Обнаружено, что время переключения составляет ~40 нс и эффект более выражен при температурах ниже 250К, где преобладает электронный транспорт.
 3. Композиты CQDs/PEDOT:PSS демонстрируют **более высокую проводимость**, чем чистые пленки CQDs, а также **более стабильны**, чем чистая пленка PEDOT:PSS.
 4. Пленки углеродных квантовых точек, полученных из L-лизина, **демонстрируют высокую проводимость**, которая увеличивается с понижением температуры от 293 до 89 К. Композитные пленки на основе перовскитов и квантовых точек обладают меньшей проводимостью по сравнению с CQDs, но демонстрируют фоточувствительность.
- В работе исследованы электрические и оптические свойства углеродных наноструктур и их композитов с полупроводниковыми полимерами и перовскитами**

Список публикаций

- A1. Arkhipov A.V., **Nenashev G.V.**, Aleshin A.N. Resistive Switching and Memory Effects in Composite Films Based on Graphene Oxide in a Matrix of Organometallic Perovskites // Phys. Solid State 63, 525–529 (2021).
- A2. **Nenashev G.V.**, Istomina M.S., Shcherbakov I.P., Shvidchenko A.V., Petrov V.N., Aleshin A.N., Composite Films Based on Carbon Quantum Dots in a Matrix of PEDOT:PSS Conductive Polymer // Phys. Solid State 63, 1276–1282 (2021).
- A3. Kryukov R.S., Istomina M.S., **Nenashev G.V.**, Podkovyrina E.V., Aleshin A.N., Hydrothermal Synthesis of Carbon Quantum Dots (CQD's) and Research of Composite Films Based on CQD's // Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), 978-981 (2022).
- A4. **Nenashev G.V.**, Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Effect of temperature variations on the behavior of a two-terminal organic–inorganic halide perovskite rewritable memristor for neuromorphic operations // Solid State Commun. 348, 114768 (2022).
- A5. Ivanov A.M., **Nenashev G.V.**, Aleshin A.N., Low-frequency noise and impedance spectroscopy of device structures based on perovskite-graphene oxide composite films // J Mater Sci: Mater Electron. 33, 21666–21676 (2022).
- A6. **Nenashev G.V.**, Istomina M.S., Kryukov R.S., Kondratev V.M., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Moshnikov V.A., Aleshin A.N., Effect of Carbon Dots Concentration on Electrical and Optical Properties of Their Composites with a Conducting Polymer // Molecules 27, 8000 (2022).

Список публикаций

A7. **Nenashev G.V.**, Aleshin A.N., Electrical Behavior of a Two-Terminal Organic–Inorganic Halide Perovskite Rewritable Memristor for Neuromorphic Operations // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 87, 832–838 (2023).

A8. **Nenashev G.V.**, Kryukov R.S., Istomina M.S., Aleshin P.A., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Moshnikov V.A., Aleshin A.N., Carbon quantum dots: organic–inorganic perovskite composites for optoelectronic applications // J Mater Sci: Mater Electron. 34, 2114 (2023).

A9. Moshnikov V.A., Muratova E.N., Aleshin A.N., Maximov A.A., **Nenashev G.V.**, Vrublevsky I.A., Lushpa N.V., Tuchkovsky A.K., Zhilenkov A.A., Kichigina O.Y., Controlled Crystallization of Hybrid Perovskite Films from Solution Using Prepared Crystal Centers // Crystals, 14, 4, 376 (2024).

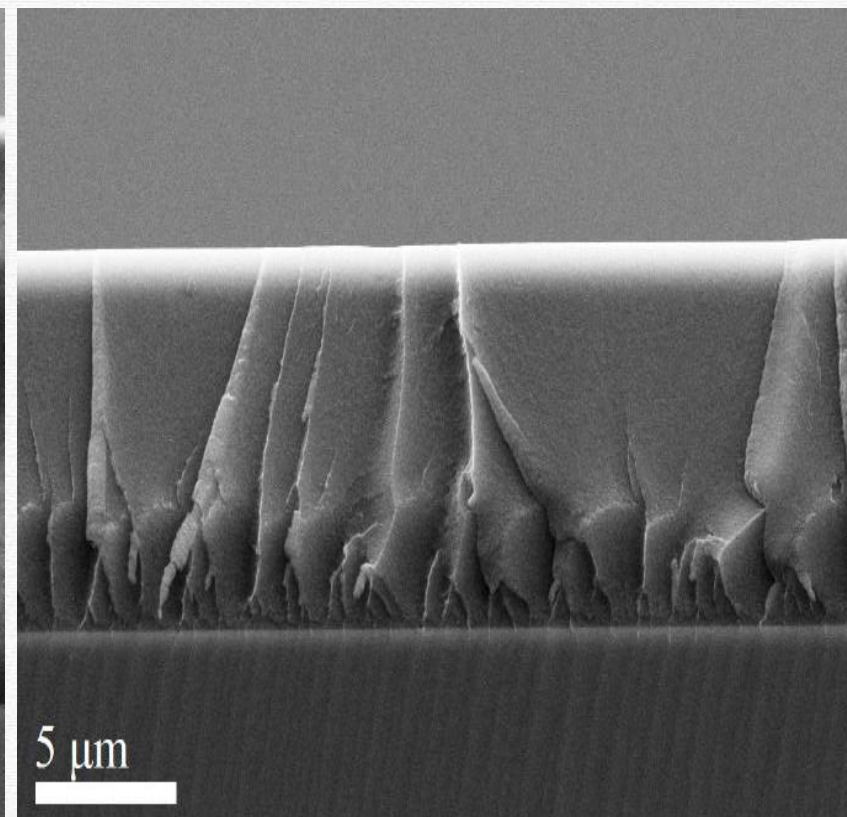
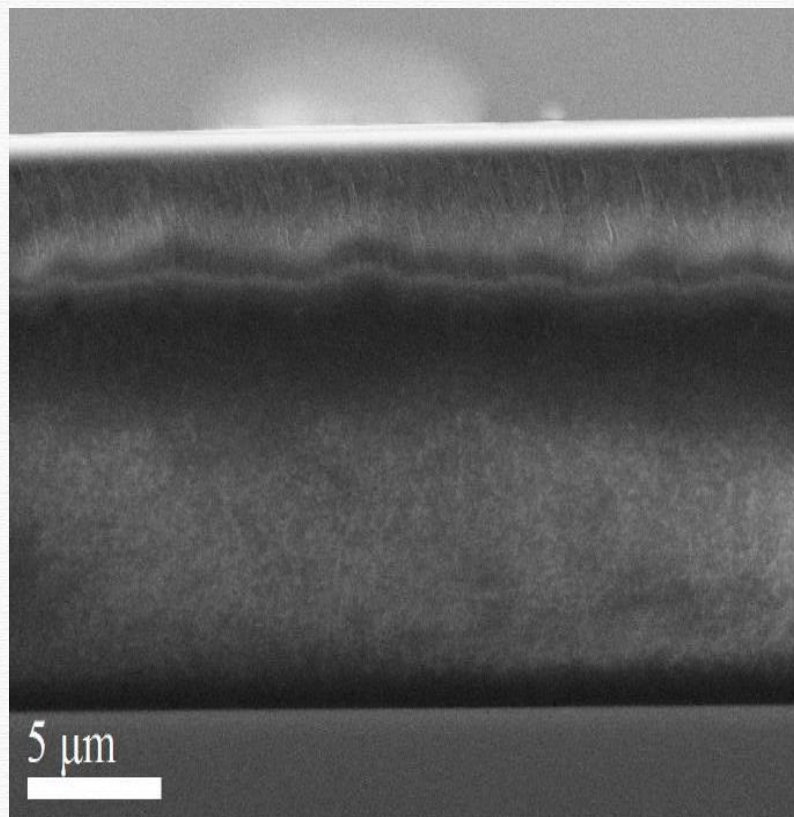
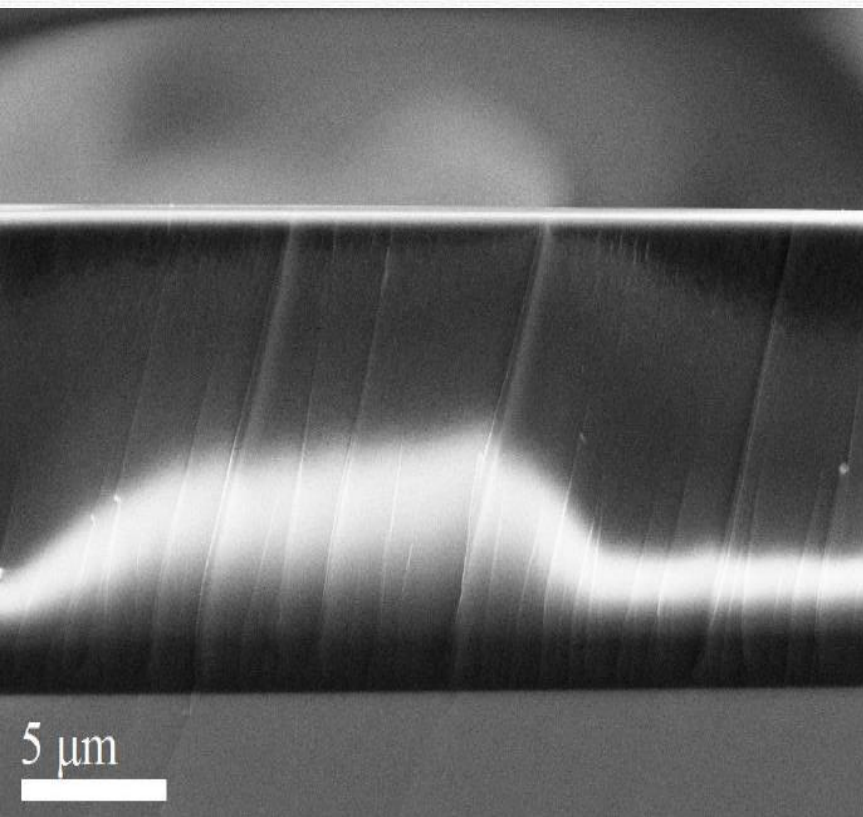
A10. **Nenashev G.V.**, Aleshin A.N., Ryabko A.A., Shcherbakov I.P., Moshnikov V.A., Muratova E.N., Kondratev V.M., Vrublevsky I.A., Effect of barium doping on the behavior of conductivity and impedance of organic-inorganic perovskite films // Solid State Commun., 388, 115554 (2024).

A11. **Nenashev G.V.**, Ivanov A.M., Aleshin P.A., Kryukov R.S., Aleshin A.N., Impedance spectroscopy and low-frequency noise in thin films of carbon quantum dots // Phys. Solid State, 66, 7, 1189–1194 (2021).

По результатам диссертации опубликована 21 работа, в том числе 11 публикаций в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и 10 тезисов в трудах российских конференций.

**Благодарю за
внимание !**

Результаты СЭМ: углеродные квантовые точки с проводящим полимером PEDOT:PSS



- a – чистые CQDs
- b – 3% CQDs/PEDOT:PSS
- c – 50% CQDs/PEDOT:PSS

Морфология исследуемых образцов имеет незначительные визуальные различия. В **данных** образцах CQDs+PEDOT:PSS наблюдаются равномерные распределения всех компонентов.

Научный руководитель и оппоненты

Научный руководитель: **Алешин Андрей Николаевич**
доктор физ.-мат наук, заместитель руководителя отделения твердотельной электроники, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Оппоненты: **Ирина Юрьевна Сапурина**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений.

Захарова Ирина Борисовна
кандидат физ.-мат.наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Прыжковый транспорт

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right)^p$$

где T_0 – параметр и $p = \frac{1}{d+1}$, d – размерность системы.

$p = 0,25; 0,33; 0,5$ для трехмерной (3D), двумерной (2D), и одномерной (1D) VRH соответственно.

Модель прыжкового транспорта с переменной длиной прыжка

$$\rho(T) \approx \frac{e^2 p_F}{\hbar^2} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^{-\frac{1}{\eta}} \approx T^{-\gamma}$$

где p_F – импульс Ферми, и $1 < \eta < 3$, т. е. $0,33 < \gamma < 1$.

флуктуационной модели туннелирования (FIT – *fluctuation-induced tunneling*)

$$\sigma(T) = \sigma_t \exp\left(\frac{T_t}{T + T_S}\right)$$

где T_t – температура, при которой флуктуации напряжения на протяжении туннельного перехода становятся достаточно велики, чтобы повысить энергию электронов до высоты барьера, T_S – температура, выше которой становится возможной термоактивационная проводимость поверх барьера, отношение T_t/T_S характеризует туннелирование в отсутствие флуктуаций.

Модель учитывает влияние флуктуаций плотности электронных состояний и локальных энергетических барьеров на процесс туннелирования.