

На правах рукописи



Амасев Дмитрий Валерьевич

Фотоэлектрические явления в тонких пленках гибридных
металлоорганических перовскитов на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

1.3.8 «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва-2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук»

Научный руководитель: **Михалевич Владислав Георгиевич**, доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Павел Павлович Гладышев**, профессор, доктор химических наук, профессор кафедры химии, новых технологий и материалов, Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московской области "Университет "Дубна"
Козодаев Максим Геннадьевич, старший научный сотрудник, к.ф.-м.н., Центр коллективного пользования уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

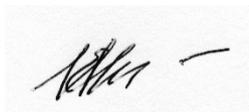
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита диссертации состоится «02» февраля 2024 г., в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.111.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук (ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН) по адресу: 125009, Москва, ул. Моховая, д. 11, корп. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <http://www.cplire.ru/rus/dissertations/Amasev/index.html> ИРЭ им. В.А. Котельникова.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, кандидат
физико-математических наук



Кузнецова Ирен Евгеньевна

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Неупорядоченные (аморфные, пористые, нанокристаллические, микрокристаллические, органические, гибридные) полупроводники находят широкое применение при создании приборов тонкопленочной оптоэлектроники. Такие материалы используются при создании плоских дисплеев, управляющих матриц жидкокристаллических экранов, солнечных батарей, фотоприемников и других устройств.

Использование указанных полупроводниковых материалов при создании приборов оптоэлектроники имеет ряд преимуществ перед использованием традиционных кристаллических полупроводниковых материалов (кремний, GaAs). В частности, производство приборов становится менее технологически сложным и более дешевым. Помимо этого, возможно получение однородных структур (например, солнечных панелей, дисплеев) на больших площадях. При этом в качестве подложек могут использоваться не требующие высоких температур (например, в случае осаждения пленок аморфного гидрогенизированного кремния a-Si:H из газообразной фазы технология требует высокую температуру подложки) различные материалы, в том числе и гибкие полимерные материалы.

Для оптимизации использования неупорядоченных полупроводников в фотовольтаике и оптоэлектронике необходимо знание происходящих в них особенностей неравновесных электронных процессов, определяющих фотогенерацию, перенос и рекомбинацию в них неравновесных носителей заряда. В отличие от кристаллических полупроводников, эти процессы в неупорядоченных полупроводниках исследованы в существенно меньшей степени. Это связано с особенностью структуры таких материалов, в которых отсутствует дальний порядок, определяющий основные свойства кристаллических материалов. Таким образом, проведенные исследования в рамках представленной темы диссертационной работы представляют интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

В качестве объекта исследования были использованы полупроводниковые материалы, перспективные для создания тонкопленочных солнечных батарей и фотоприемников. В частности, были исследованы тонкие пленки гибридных металлоорганических перовскитов на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃ или MAPI). Данные перовскиты представляют собой новый класс полупроводниковых материалов, заслуживающий внимания благодаря своим выдающимся электрофизическим свойствам.

Цели и задачи исследования. Цель настоящей диссертационной работы заключается в определении электронных процессов, детерминирующих основные свойства тонких пленок гибридных металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, а именно оптических, электрических и фотоэлектрических свойств, сравнении свойств образцов, имеющих различную конфигурацию контактов, а также установление влияния внешних факторов – таких как длительное освещение, атмосфера воздуха и температура отжига на данные свойства. Также была поставлена цель создания фотоприемника на основе перовскита.

Для достижения целей были поставлены и решены следующие задачи:

1. Проведены исследования спектральных зависимостей коэффициента поглощения света, фотопроводимости и температурных зависимостей проводимости и фотопроводимости тонких пленок гибридного металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

2. Было выполнено сравнение спектральных зависимостей фотопроводимости тонких пленок перовскита с планарной и сэндвич конфигурациями контактов.

3. Изучено влияние предварительного длительного освещения на проводимость и спектральную зависимость фотопроводимости перовскита.

4. Исследовано влияние воздушной среды на проводимость, спектральную зависимость фотопроводимости тонких пленок перовскита.

5. Исследовано влияние температуры отжига на проводимость и спектральную зависимость фотопроводимости тонких пленок перовскита.

6. Реализована возможность создания фотодетектора на основе перовскита при доступных условиях. Проведено сравнение полученных параметров фотодетектора с таковыми из литературных данных.

Научная новизна. В результате исследований, проведенных и описанных в диссертационной работе, был получен ряд новых научных данных, описывающих электрические и фотоэлектрические свойства пленок гибридного металлоорганического перовскита MAPi.

1. Впервые получены спектральные зависимости фотопроводимости тонких пленок MAPi при различных температурах. Полученные температурные зависимости темновой проводимости MAPi носят активационный характер.

2. Было обнаружено аномальное поведение фотопроводимости перовскита MAPi при низких температурах вблизи фазового перехода между тетрагональной и орторомбической фазами.

3. Обнаружено метастабильное изменение спектральной зависимости фотопроводимости MAPi после длительного освещения (1 час) белым светом. После освещения наблюдается увеличение фотопроводимости вблизи края поглощения при энергиях квантов света меньше ширины запрещенной зоны.

4. Установлено, что фотопроводимость и темновая проводимость тонких пленок MAPi в воздушной среде имеют большую величину по сравнению с аналогичными значениями в вакууме. Кислород, находящийся в воздухе, может играть роль легирующей примеси, а также создавать центры очувствления, захватывающих неосновные носители заряда, увеличивая при этом величины проводимости и фотопроводимости.

5. Проведено сравнение фотоэлектрических свойств тонких пленок MAPi с планарной и сэндвич конфигурациях контактов. Выбор конфигурации контактов влияет на люкс-амперные характеристики материала.

Практическая значимость работы. Полученные в работе результаты проведенных исследований электрических и фотоэлектрических свойств тонких пленок гибридного металлоорганического перовскита могут быть использованы для создания тонкопленочных оптоэлектронных устройств, в том числе фотодетекторов и солнечных элементов. Полученные данные о влиянии внешних факторов, таких как освещение, воздушная среда и температура отжига, на электрические и фотоэлектрические свойства пленок перовскита раскрывают механизмы протекания электронных процессов, происходящих в материале, что позволит определить условия использования и возможности перовскитов. Выявленное в ходе исследований аномальное поведение фотопроводимости при низких температурах позволит расширить область применимости материала. Подбор температуры отжига перовскита позволяет создавать двухфазный материал, более эффективно поглощающий видимый свет. Показано, что возможно создание фотодетекторов на основе перовскита MAPi в рамках простых технологических схем.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе были использованы фотоэлектрические методы исследования свойств тонких полупроводниковых пленок. Среди данных методов можно выделить метод постоянного фототока, позволяющий получать спектральную зависимость коэффициента поглощения тонких пленок, основанный на измерении фототока. Также в работе основные результаты получены путем измерения фотопроводимости тонких пленок как при комнатной, так и в широком диапазоне выше и ниже комнатной температур. Структура пленок гибридного перовскита исследовалась с помощью рентгенофазового анализа, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопий.

Положения, выносимые на защиту. В рамках проведенных исследований на защиту выносятся следующие полученные основные результаты:

1. Температурная зависимость фотопроводимости перовскита MAPi демонстрирует аномальное поведение. С уменьшением температуры величина фотопроводимости MAPi сначала уменьшается, а затем начинает увеличиваться. Величина фотопроводимости

изменяется вследствие резкого изменения ширины запрещенной зоны из-за структурного фазового перехода и, как следствие, из-за изменения плотности состояний в запрещенной зоне и механизма транспорта носителей заряда.

2. Длительное освещение белым светом гибридных перовскитов приводит к формированию метастабильных состояний в запрещенной зоне. При этом происходит увеличение фотопроводимости в области энергий квантов, меньше ширины запрещенной зоны, и не изменяется темп рекомбинации носителей заряда при межзонном поглощении света. Длительное пребывание в темноте восстанавливает форму спектральной зависимости.

3. Взаимодействие открытой поверхности пленки перовскита с воздухом приводит к увеличению темновой проводимости и фотопроводимости пленок перовскитов по сравнению с соответствующими величинами, полученными при нахождении материала в вакууме. Это связано с диффузией кислорода, играющего роль акцепторной примеси и увеличивающей концентрацию носителей заряда.

4. Температурный отжиг приводит к формированию двухфазной структуры за счет выделения фазы PbI_2 . Подбор режима отжига влияет на соотношение соответствующих фаз в структуре материала и может контролироваться величиной фотопроводимости материала.

Степень достоверности и апробация результатов. Степень достоверности полученных результатов в ходе проведения экспериментальной работы подтверждается воспроизводимостью полученных результатов и согласованностью полученных данных в рамках использования современных экспериментальных техник. Результаты проведенных исследований обсуждались на научных семинарах и были приняты на профильных конференциях по вопросам, связанным с тематикой данной диссертационной работы. Основные результаты диссертации докладывались на всероссийских и международных конференциях, где получили квалифицированную апробацию. Среди них:

- 1) X и XI Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2016, 2018);
- 2) XXIV и XXV Международная научная конференция «Ломоносов» (Москва, Россия, 2017, 2018);
- 3) XIII Российская конференция по физике полупроводников (Екатеринбург, Россия, 2017);
- 4) 60-ая Всероссийская научная конференция МФТИ (Долгопрудный, Россия, 2017)
- 5) VI Всероссийская конференция "Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики" (Чебоксары, Россия, 2018);
- 6) 9 Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ» (Москва, Россия, 2018);
- 7) XXV Международная научно - техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения (Москва, Россия, 2018);
- 8) II Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРРИС-2020) (Москва, Россия, 2020).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 13 работ (в том числе 8 статей в списке изданий, рекомендованных ВАК).

Личный вклад автора. В основу диссертационной работы легли результаты проведенных автором самостоятельных исследований на протяжении 2015 – 2021 годов в Институте общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук и на кафедре полупроводников и криоэлектроники Физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Автором был внесен определяющий вклад в части подготовки экспериментов, проведения измерений в данную работу. Он принимал участие в постановке задач исследований, анализе, обсуждении и интерпретации полученных данных, проводил экспериментальные работы по исследованию электрических и фотоэлектрических свойств тонких пленок гибридных металлорганических перовскитов, а также оформлял публикации полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Материалы диссертационной работы изложены на 113 страницах машинописного текста, иллюстрированы 47 рисунком, содержат 1 таблицу. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, содержащего основные выводы и результаты, а также списка литературы.

Во введении приведено обоснование актуальности выбора темы диссертационной работы. Поставлены цели и задачи исследований, представлены научная новизна, практическая значимость работы, представлены защищаемые положения. Приведены сведения об апробации результатов и их публикациях.

В первой главе приводится литературный обзор, описывающий гибридный металлоорганический перовскит со структурной, электронной, оптической и электрической точек зрения. Выявлен недостаток описания в литературе фотоэлектрических свойств самого материала MAPbI₃, так как большинство имеющихся работ посвящено изучению свойств солнечных элементов на его основе.

Во второй главе приводятся описания экспериментальных методов и установок, используемых при исследовании структурных и фотоэлектрических свойств перовскитов MAPbI₃. Приведено описание установки, позволяющей получать спектральные зависимости фотопроводимости, спектральные зависимости коэффициента поглощения методом постоянного фототока, температурные зависимости темновой и фотопроводимости тонких пленок полупроводниковых материалов. Приведено описание установки, позволяющей получать кинетику нарастания и спада фотопроводимости полупроводников.

В третьей главе представлены результаты проведенных исследований.

Исследуемые образцы

Раствор для получения пленок CH₃NH₃PbI₃ был изготовлен смешиванием метиламмония иодида CH₃NH₃I (MAI) и иодида свинца PbI₂ в мольном соотношении 1:1 в безводном растворе диметилформамида (DMF). После смешивания раствор осаждался на стеклянную подложку с последующим центрифугированием для формирования равномерного по толщине пленок. Размеры подложки из бесщелочного стекла составляли 1 см · 1 см при толщине 0,5 мм. После центрифугирования при частоте вращения от 3000 до 5000 оборотов в минуту образцы перовскита помещаются в сушильный шкаф при температуре около 100 °С на непродолжительное время (5 минут), в результате чего происходит испарение растворителя и кристаллизация перовскитной пленки. Для проведения электрических и фотоэлектрических измерений методом термического испарения наносились металлические контакты из алюминия либо золота. При этом выбиралась нужная маска для требуемой геометрии получаемых контактов.

Для проведения исследований методом рентгенофазового анализа полученный перовскит был доведен до состояния порошка. Положения пиков на спектре рассеяния соответствуют структуре перовскита CH₃NH₃PbI₃ в тетрагональной фазе. Такой же анализ, проведенный при повышенной температуре, показал кубическую фазу перовскита.

Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) одного из исследованных образцов перовскита представлены на рисунке ниже (Рисунок 1). Исследованный образец имеет микрокристаллическую структуру. Размеры микрокристаллов находятся в диапазоне от 100 нм до нескольких микрометров, причем микрокристаллы равномерно распределены по всей площади поверхности образца. Результаты атомно-силовой микроскопии также подтверждает результаты СЭМ: тонкие пленки перовскита имеют микрокристаллическую структуру с размером гранул микрокристаллов от 100 нм до нескольких микрометров. Микрокристаллическая структура перовскитов подразумевает большое количество дефектов, то есть высокую концентрацию состояний ловушек в запрещенной зоне, что может влиять как на оптические, так на электрические и фотоэлектрические свойства перовскитов.

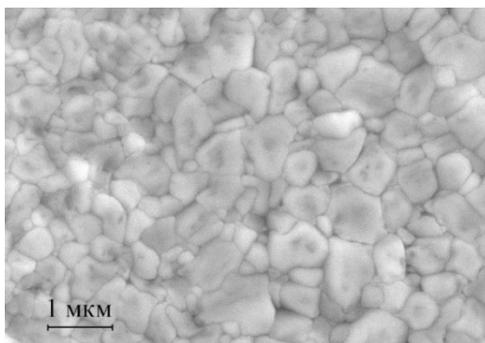


Рисунок 1. Снимок поверхности исследованного образца MAPbI₃, полученный при помощи СЭМ
**Электрические и фотоэлектрические свойства тонких пленок гибридного перовскита
 МАРІ в планарной конфигурации контактов**

Для измерения темновой проводимости σ_d и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph} = (\sigma_{ph} - \sigma_d)$, (где σ_{ph} проводимость пленки, измеренная при её освещении) исследованных пленок в планарной конфигурации использовались контакты из золота, которые предварительно были нанесены методом термического испарения на стеклянную подложку либо поверх поверхности перовскита. Расстояние между контактами составляло 0,2 мм, тогда как длина самих контактов была 4-5 мм. Исследования электрических и фотоэлектрических свойств, а также их температурные зависимости, тонких пленок перовскитов CH₃NH₃PbI₃ проводились при поданном на образец напряжении, находящемся в линейной области вольт-амперной характеристики.

Несмотря на то, что тонкие пленки металлоорганического перовскита имеют микрокристаллическую структуру, спектральная зависимость фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$ показывает резкий экспоненциальный рост в области края поглощения (1,5–1,6 эВ), что обычно свойственно монокристаллическим полупроводникам. На рисунке ниже (Рисунок 2) показана измеренная нами спектральная зависимость фотопроводимости перовскита, нормированная на число падающих квантов света N.

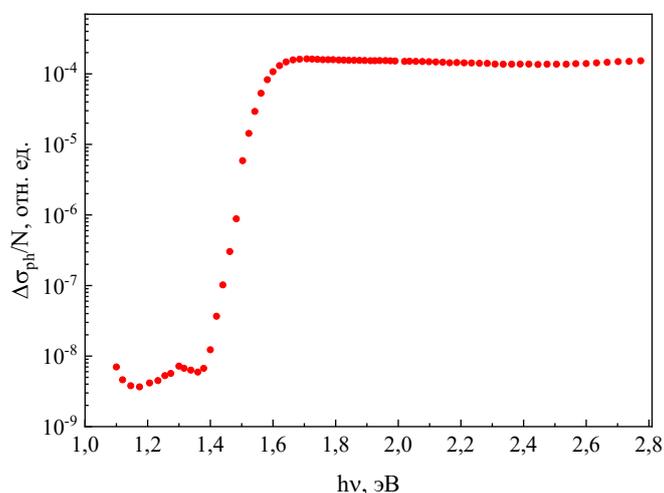


Рисунок 2. Спектральная зависимость фотопроводимости пленки перовскита

Величина фотопроводимости экспоненциально увеличивается на 4-5 порядков при увеличении энергии квантов падающего света с 1 эВ до 1,6 эВ, а затем остается практически на постоянном уровне величины при энергиях квантов больше 1,6 эВ (в рамках исследуемого спектрального диапазона).

Наблюдаемое плато фотопроводимости в исследуемом спектральном диапазоне при энергиях квантов больше 1,8 эВ может быть объяснено низкой скоростью поверхностной рекомбинации носителей заряда, возникающих в полупроводниках при увеличении энергии

квантов света, превышающих их ширину запрещенной зоны. Теоретические расчеты показывают наличие ещё одного края поглощения вблизи М-точки к-пространства в перовскитах. Этот фактор может способствовать тому, что фотопроводимость при больших ширины запрещенной зоны энергии квантов не падает, так как возможны конкурирующие процессы: уменьшение фотопроводимости из-за растущей поверхностной рекомбинации и увеличение фотопроводимости из-за увеличения поглощения света и, как следствие, роста концентрации фотовозбужденных носителей заряда, вносящих свой вклад в фотопроводимость [A1 – A4].

Аппроксимация экспоненциальной зависимостью края поглощения – так называемого хвоста Урбаха – на спектральной зависимости фотопроводимости позволяет дать оценку упорядоченности структуры. Энергия Урбаха E_U тонких пленок перовскитов примерно равна 20-30 мэВ, что означает наличие мелких состояний внутри запрещенной зоны вблизи краев зон. Данные состояния могут быть вызваны дефектами кристаллической структуры перовскитов из-за своей микрокристаллической структуры.

Люксамперная характеристика позволяет охарактеризовать типы рекомбинационных процессов. На рисунке ниже (Рисунок 3) показаны спектральные зависимости фотопроводимости перовскита, полученные при различных интенсивностях падающего света (на легенде указан сигнал с фотодетектора). Интенсивность падающего света не была постоянной при всех длинах волн, однако в виду слабого изменения фотопроводимости перовскита при энергиях квантов света, превышающих ширину запрещенной зоны, интенсивность света изменялась относительно определенной энергии квантов света (1,8 эВ).

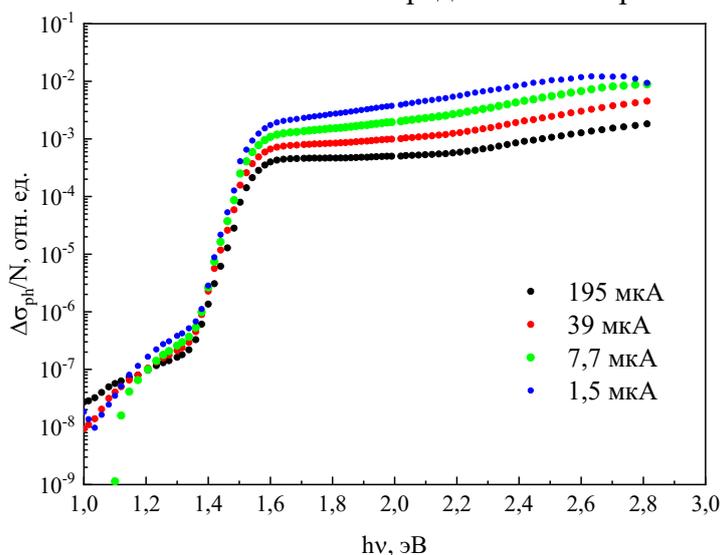


Рисунок 3. Спектральные зависимости фотопроводимости перовскита при различных интенсивностях падающего света

Как можно видеть из рисунка выше (Рисунок 3), фотопроводимость перовскитов MAPi уменьшается при увеличении интенсивности падающего света. Причем наиболее заметно это отражается на участке в диапазоне энергий квантов света, превышающих 1,6 эВ – ширину запрещенной зоны перовскита. В то же время край поглощения сохраняется, как и наклон, характеризуемый энергией Урбаха.

Проведенные измерения зависимости фотопроводимости от интенсивности падающего света (люксамперная характеристика), позволили заключить следующее. Аппроксимация экспериментальных данных степенной зависимостью позволила получить значение показателя степени 0,8, что отлично от 1 в случае мономолекулярной рекомбинации, как и от 0,5 в случае бимолекулярной рекомбинации. То есть в данном случае можно судить о сложном характере рекомбинационных процессов, происходящих в перовските: могут присутствовать

как мономолекулярная рекомбинация с участием одного типа носителей заряда, так и бимолекулярная рекомбинация.

На рисунке ниже (Рисунок 4) представлена температурная зависимость темновой проводимости σ перовскита при повышении температуры (кривая 1) и понижении температуры (кривая 2). Выбор температурного диапазона ограничивался сверху возможными необратимыми процессами разложения перовскита на составляющие компоненты. Перед началом измерений образец пленки перовскита находился в воздушной среде и был помещен в вакуум.

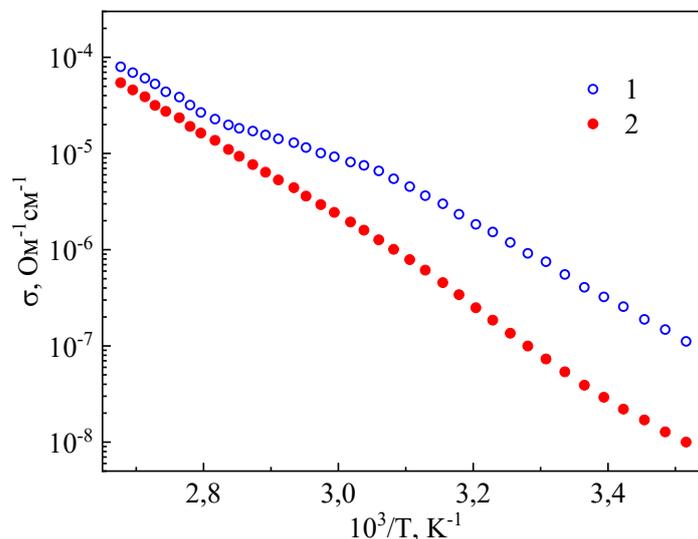


Рисунок 4. Температурные зависимости проводимости перовскита MAPbI_3 , полученные при увеличении (1) и при понижении температуры (2)

Температурный отжиг приводит к уменьшению величины проводимости при комнатной температуре. Мы предполагаем, что при температурах выше 70°C происходит удаление в результате нагрева влаги и (или) кислорода с поверхности или из объема образца перовскита.

Температурная зависимость, соответствующая отожженному образцу (кривая 2), имеет активационный характер и может быть аппроксимирована экспоненциальной зависимостью, то есть в данном случае можно говорить о зонном характере переноса носителей заряда. При этом полученная величина энергии активации равна $E_A \approx 0,6$ эВ. Характер температурной зависимости темновой проводимости определяется либо механизмом переноса, либо изменением равновесной концентрации носителей заряда. Мы предполагаем, что величина энергии активации в нашем случае определяется энергетическим расстоянием между уровнем протекания носителей заряда и уровнем Ферми.

Свойства перовскита с сэндвич-конфигурацией контактов

В большинстве случаев гибридные металлоорганические перовскиты MAPbI_3 используются в качестве фотоактивного материала для создания солнечных элементов. Для такого типа структур применяется сэндвич-конфигурация контактов. Ожидается, что электрические и фотоэлектрические свойства перовскитного материала будут отличаться в сэндвич и планарной конфигурации контактов, так как в случае сэндвич конфигурации контактов расстояние между контактами одного порядка со средним размером микросталлов перовскита, и поэтому влияние границ зерен на проводимость будет минимальна, тогда как в планарной конфигурации расстояние между контактами в сотни раз превышает средний размер нанокристаллов.

При толщине слоя перовскита 300-400 нанометров в сэндвич-конфигурации контактов количество «барьеров» - границ зерен микросталлов между контактами – на порядки меньше по сравнению с количеством барьеров в образцах с планарной конфигурацией (при расстоянии между контактами 0,1-1 мм). Поэтому сравнение свойств перовскита с различной конфигурацией контактов представляет особый интерес, так как позволит выявить влияние

границ микрокристаллов на электрические и фотоэлектрические свойства перовскита: в случае солнечных элементов конфигурация контактов является сэндвич типа.

Для исследований были изготовлены образцы в следующей конфигурационной последовательности. На стеклянной подложке был нанесен прозрачный проводящий слой. В качестве данного проводящего слоя, сквозь который освещался образец, использовался ITO. Затем на данный проводящий слой наносился перовскит, поверх которого был нанесен тонкий слой диэлектрика MoO_3 , а затем в качестве верхнего контакта – золото.

На рисунке ниже (Рисунок 5) представлены спектральные зависимости фотопроводимости перовскита с сэндвич-конфигурацией контактов, полученные при освещении с различной интенсивностью падающего света. Интенсивность падающего света увеличивалась кратно 5 при энергии квантов света 1,6 эВ относительно предыдущего спектра. Представленные зависимости имеют одинаковый характер с резким краем поглощения вблизи энергии кванта света 1,6 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны перовскита. Несмотря на изменение интенсивности падающего света, величина фотопроводимости при межзонном поглощении ($h\nu > 1,6 \text{ eV}$) практически не изменялась. Данный результат указывает на то, что в образцах с сэндвич-конфигурацией контактов в диапазоне выбранных интенсивностей падающего света наблюдается линейная люкс-амперная зависимость, что, в свою очередь, указывает на мономолекулярную рекомбинацию.

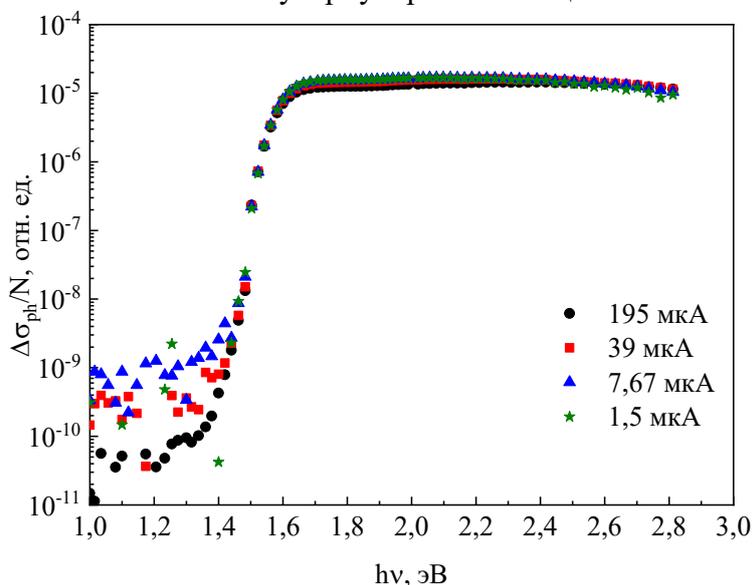


Рисунок 5. Спектральные зависимости фотопроводимости образца перовскита в сэндвич-конфигурации контактов (на легенде – сигнал с фотодетектора, пропорциональный свету при 1,6 эВ)

Помимо спектральных зависимостей фотопроводимости была получена температурная зависимость темновой проводимости. Температурный диапазон измерений находился в пределах от 190 К до 330 К. График температурной зависимости темновой проводимости перовскита представлен на рисунке ниже (Рисунок 6).

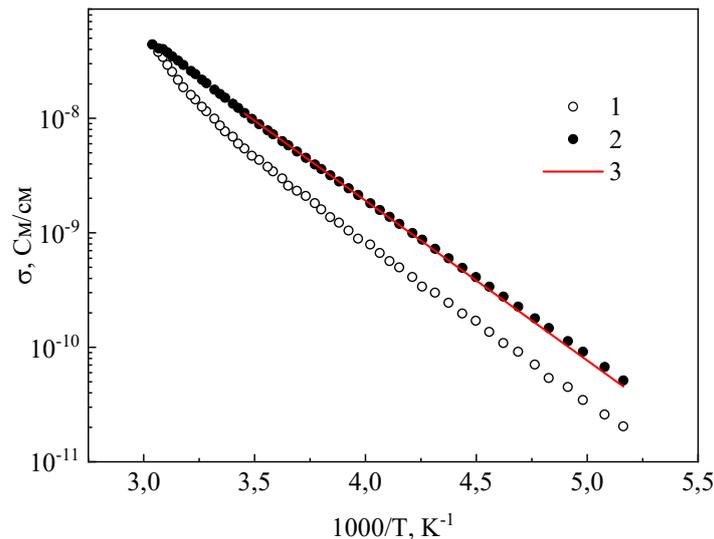


Рисунок 6. Температурная зависимость темновой проводимости образца перовскита в сэндвич-конфигурации контактов: 1 – нагрев, 2 – охлаждение, 3 - аппроксимация

На рисунке выше (Рисунок 6) представлены температурные зависимости темновой проводимости, полученные при нагревании и охлаждении образца. Зависимость имеет экспоненциальный характер. Анализ зависимости позволил оценить характерную величину – энергию активации $E_A = 0,3$ эВ. Малая (относительно соответствующей величины для случая с планарной конфигурацией контактов) величина энергии активации позволяет сделать предположение, что проводимость в образце осуществляется преимущественно одним типом носителей заряда.

Использование сэндвич-конфигурации контактов приводит к уменьшению энергии активации в сравнении с данной величиной для образца перовскита с планарной конфигурацией контактов. Так как данный параметр характеризует энергетическое расстояние между уровнем Ферми и уровнем протекания носителей заряда, то можно предположить, что в данном случае (сэндвич конфигурация контактов) уровень Ферми ближе к краю одной из зон полупроводника. И, как следствие, в транспорте участвует преимущественно один тип носителей заряда. В пользу этого может говорить тот факт, что выбор материалов контактов может создавать энергетический барьер для одного из типов носителей заряда (электронов), препятствующий свободному протеканию в приложенном электрическом поле.

Исследования фотоэлектрических свойств перовскита MAPbI₃ в сэндвич и планарной конфигурации контактов показали, что конфигурация контактов может оказывать влияние на фотоэлектрические свойства. В то же время форма спектральной зависимости сохраняется: наблюдается резкий край вблизи ширины запрещенной зоны перовскита (1,6 эВ), и наблюдается «плато» в области энергий квантов света больше 1,6 эВ [A1 – A4]. Температурная зависимость темновой проводимости носит активационный характер, однако величина энергии активации меньше, чем соответствующая величина в случае планарной конфигурации контактов. Данный факт связан с выбором материала для проводящих слоев контактов, что приводит к образованию потенциальных барьеров для одного из типов носителей заряда. Других существенных различий в выборе конфигурации контактов обнаружено не было, тогда как разница в технологическом процессе изготовления образцов значительна.

Фотоэлектрические свойства MAPbI₃ вблизи низкотемпературного фазового перехода

Необычное поведение фотопроводимости, обнаруженное при изучении температурной зависимости фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$ перовскита [A5, A6], представлено на рисунке ниже (Рисунок 7). Фотогенерация носителей заряда осуществлялась непрерывным светом с энергией квантов 1,8 эВ. Измерения также были проведены в направлениях при увеличении и понижении температуры. На образец подавалось напряжение смещения 1 В (напряженность электрического поля 5 В/см), при котором вольтамперная характеристика линейна.

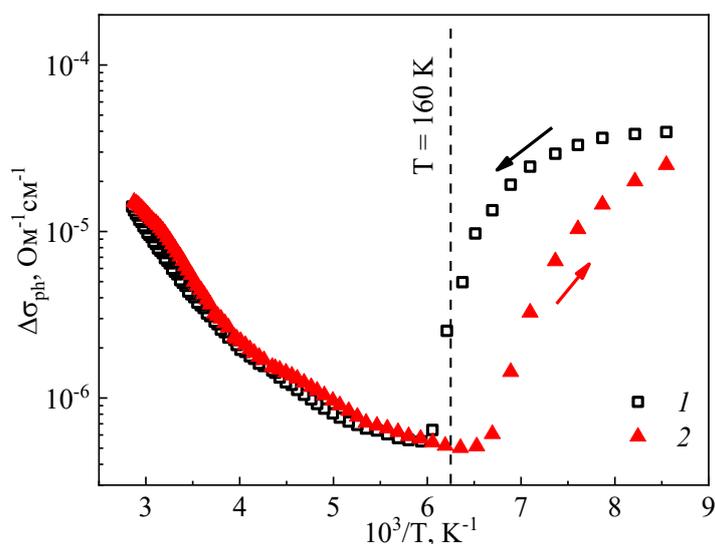


Рисунок 7. Температурные зависимости фотопроводимости пленок перовскита, измеренные при повышении (кривая 1) и понижении (кривая 2) температур

В области температур, превышающих 170 К, величина фотопроводимости возрастает вместе с ростом температуры и не зависит от направления её изменения. В области же температур, меньших 170 К, наблюдается резкое изменение характера температурной зависимости фотопроводимости, зависящее также от направления изменения температуры.

Увеличение фотопроводимости с ростом температуры в области температур, превышающих 170 К, может быть связано с увеличением подвижности носителей заряда, определяемой переходом через границы микрокристаллов, формирующих структуру исследованного материала. Наблюдаемое при меньших 170 К температурах влияние направления изменения температуры на характер температурной зависимости фотопроводимости приводит к гистерезису. Гистерезис возникает в результате постепенного с изменением температуры увеличения в структуре исследуемого образца доли микрокристаллов, прошедших фазовый переход. Таким образом, наблюдаемое изменение фотопроводимости в интервале шириной 20–25 К при понижении температуры связано с перестройкой структуры и может быть устранено при более длительных выдержках соответствующих температур.

При температурах выше и ниже области температур фазового перехода в спектре фотолюминесценции наблюдается один максимум, соответственно, при длинах волн 770 нм и 740 нм. В то же время, в переходной области температур 140–170 К наблюдаются 2 максимума люминесценции, связанных с одновременным присутствием в образце микрокристаллов с различными структурами. Это иллюстрирует спектр фотолюминесценции, полученный при температуре 160 К и представленный на рисунке ниже (Рисунок 8). При фазовом переходе от тетрагональной к орторомбической фазе не происходит резкого изменения параметров, определяющих фотопроводимость материала: поглощения, подвижности и времени жизни носителей заряда. В частности, что с понижением температуры происходит монотонное увеличение подвижности и уменьшение мономолекулярной рекомбинации. Резкое изменение характера зависимости $\Delta\sigma_{ph}(T)$, наблюдаемое нами в области фазового перехода, может быть связано с изменением при фазовом переходе процесса, определяющего $\Delta\sigma_{ph}(T)$. Это может быть вызвано резким изменением ширины запрещенной зоны (на 100 мэВ) и изменением распределения плотности электронных состояний в ней в результате изменения структуры материала. При этом может изменяться как механизм транспорта неравновесных носителей заряда, так и механизм их рекомбинации.

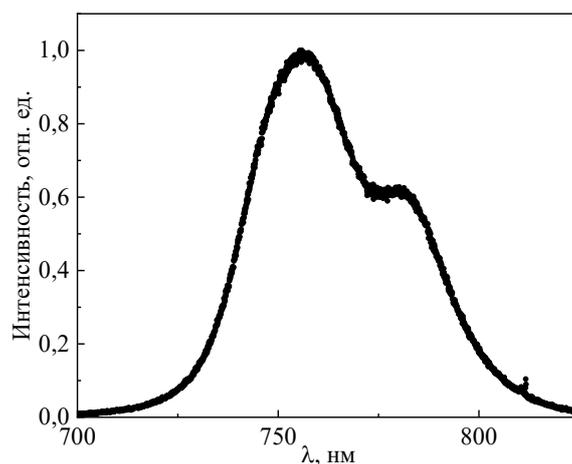


Рисунок 8. Спектральная зависимость фотолуминесценции при 160 К пленки перовскита при его возбуждении излучением с энергией кванта 2.33 эВ

Информацию об изменении распределения и заполнения носителями заряда состояний в запрещенной зоне материала при изменении температуры можно получить из анализа спектральных зависимостей фотопроводимости. Спектральные зависимости $\Delta\sigma_{ph}$, полученные при различных температурах в области фазового перехода представлены на рисунке ниже (Рисунок 9).

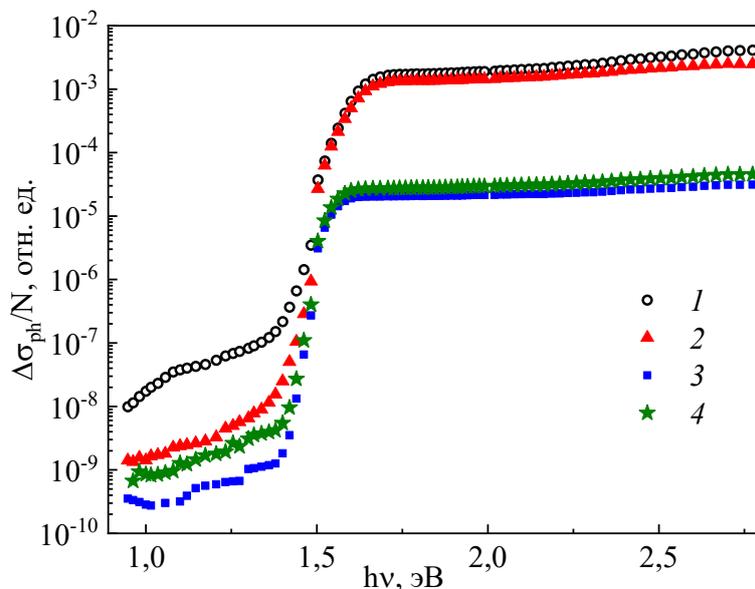


Рисунок 9. Влияние температуры на спектральные зависимости фотопроводимости исследованного образца при поддержании постоянной температуры: 116 К (1), 130 К (2), 168 К (3), 180 К (4)

Спектральные зависимости фотопроводимости при разных температурах были получены при последовательном увеличении температуры. На образец подавалось напряжение смещения 1 В (напряженность электрического поля 5 В/см). Как видно из рисунка, изменение температуры приводило не только к изменению фотопроводимости при энергиях квантов, превышающих ширину запрещенной зоны $E_g = 1,6$ эВ, но также при энергиях квантов, меньших E_g , в частности, при $h\nu < 1,4$ эВ. Фотопроводимость в этой области энергий квантов, по-видимому, связана с наличием электронных состояний в запрещенной зоне $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Эти состояния могут располагаться как вблизи валентной зоны (состояния первого типа), так и вблизи зоны проводимости (состояния второго типа). В первом случае фотогенерация носителей заряда с этих состояний в зону проводимости должна приводить к возникновению фотопроводимости при $h\nu < E_g$. Во втором случае фотопроводимость может возникнуть также при $h\nu < E_g$ в результате фотогенерации электронов из валентной зоны на

состояния, расположенные вблизи зоны проводимости, с последующей их термической генерацией в зону проводимости. В этом случае уменьшение температуры должно приводить к уменьшению фотопроводимости, связанной с данным процессом.

Информацию об изменении распределения состояний внутри запрещенной зоны и заполнения их носителями заряда можно получить из анализа изменения соответствующей им фотопроводимости. На рисунке ниже (Рисунок 10) показано влияние температуры на фотопроводимость при энергии кванта 1,38 эВ, нормированную на фотопроводимость при межзонном возбуждении, то есть $\Delta\sigma_{ph}^{rel} = \Delta\sigma_{ph}(1,2 \text{ эВ})/\Delta\sigma_{ph}(1,8 \text{ эВ})$.

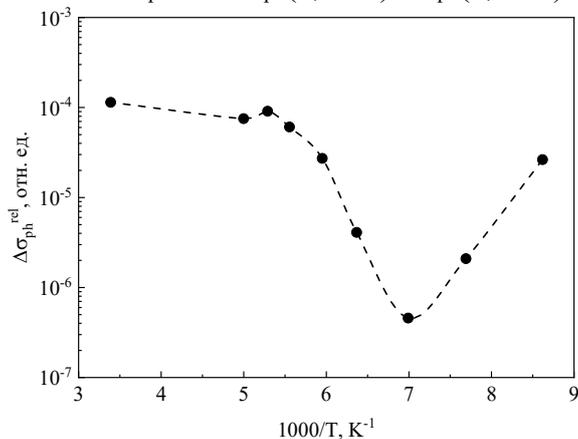


Рисунок 10. Температурная зависимость относительной величины фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}^{rel} = \Delta\sigma_{ph}(1.20 \text{ эВ})/\Delta\sigma_{ph}(1.80 \text{ эВ})$

Как видно из рисунка, при уменьшении температуры и приближении к области фазового перехода величина $\Delta\sigma_{ph}^{rel}$ уменьшается. Это может быть связано, как с уменьшением вблизи фазового перехода плотности состояний 1-го типа, расположенных вблизи валентной зоны, так и с возможным уменьшением термической генерации в зону проводимости носителей заряда, фотовозбужденных из валентной зоны на состояния 2-го типа, в случае их существования вблизи зоны проводимости. Особый интерес представляет наблюдаемое на рисунке выше (Рисунок 10) увеличение $\Delta\sigma_{ph}^{rel}$ при понижении температуры в области фазового перехода. Это может указывать на увеличение плотности локализованных состояний вблизи валентной зоны в этой области температур. Заметим, что увеличение плотности локализованных состояний вблизи края валентной зоны может привести к реализации, так называемого «эффекта оцувствления» фотопроводимости и, соответственно, наблюдаемого увеличения фотопроводимости при понижении температуры. Фотовозбужденные дырки могут захватываться на эти состояния и «выводятся» из процесса рекомбинации. В результате этого может увеличиться время жизни неравновесных электронов и, соответственно, фотопроводимость. С этим эффектом связано резкое увеличение при $T < T_g$ интенсивности фотолюминесценции с энергией квантов, близкой к ширине запрещенной зоны, что также наблюдалось в наших экспериментах.

Также следует отметить, что в области фазового перехода происходит изменение с температурой параметра, характеризующего экспоненциальный участок спектральной зависимости фотопроводимости – энергия Урбаха E_U . Полученная для него температурная зависимость представлена на рисунке ниже (Рисунок 11). Как видно в области фазового перехода с ростом температуры величина E_U сначала уменьшается, а затем возрастает.

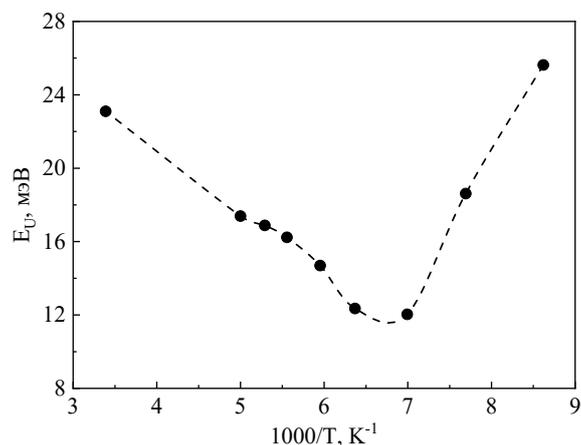


Рисунок 11. Влияние температуры на параметр E_U , характеризующий экспоненциальный участок спектральной зависимости фотопроводимости.

Наблюдаемое уменьшение E_U при понижении температуры в области температур, превышающих температуру фазового перехода, может быть связано с уменьшением степени беспорядка структуры в этой области температур. Беспорядок структуры $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ может быть связан с вращением катиона органической молекулы CH_3NH_3^+ при $T > T_g$. Можно ожидать уменьшения интенсивности движения этой молекулы и, соответственно, степени беспорядка структуры при уменьшении температуры. Данная интерпретация не объясняет увеличение E_U при понижении температуры в области $T < T_g$. Тем более, что в области $T < T_g$ положение катиона органической молекулы CH_3NH_3^+ в структуре $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ фиксировано. Можно предположить, что в области $T < T_g$ существенно возрастает влияние возбужденных экситонов на формирование края фотопроводимости.

Влияние воздушной среды на фотоэлектрические параметры перовскита MAPbI₃

Такие факторы, как атмосфера воздуха, влажность и освещение могут влиять на свойства солнечных элементов на основе перовскитов. Проведенные исследования показали различия электрических и фотоэлектрических свойств тонких пленок гибридных перовскитов MAPbI₃, находящихся в воздушной среде и в вакууме [A7 – A9]. Полученные вольтамперные характеристики находящейся в темноте пленки перовскита, измеренные при комнатной температуре в вакууме и в воздушной среде при нормальном давлении различаются. Наклон зависимости, полученный при нахождении образца в воздушной среде, круче, чем наклон зависимости, полученной при нахождении образца в вакууме. То есть величина удельной проводимости перовскита, находящегося в воздушной среде, выше, чем в вакууме. Аналогичный результат был получен при измерении вольтамперных характеристик перовскита, полученных при освещении светом с длиной волны 1,8 эВ.

Обе характеристики имеют линейный характер. Величина фототока вне зависимости от воздушной среды значительно превосходит темновой ток перовскитов в виду большой разницы концентрации носителей заряда, участвующих в проводимости. Также можно отметить, что величина фототока, измеренная в воздушной среде, превосходит соответствующую величину, полученную при нахождении образца в вакууме. Для более детального изучения влияния воздушной среды на фотоэлектрические свойства перовскита MAPbI₃ были получены спектральные зависимости фотопроводимости.

Проведенные исследования показали, что получаемая величина фотопроводимости пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ зависит от условий измерений. А именно фотопроводимость зависит от проведения измерений в вакууме или в воздушной атмосфере. Фототок через пленку, измеренный при нахождении пленки на воздухе, превышает фототок, измеренный в вакууме. Влияние условий измерения на спектральные зависимости фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$, нормированной на число падающих на пленку квантов N , показано на рисунке ниже (Рисунок 12).

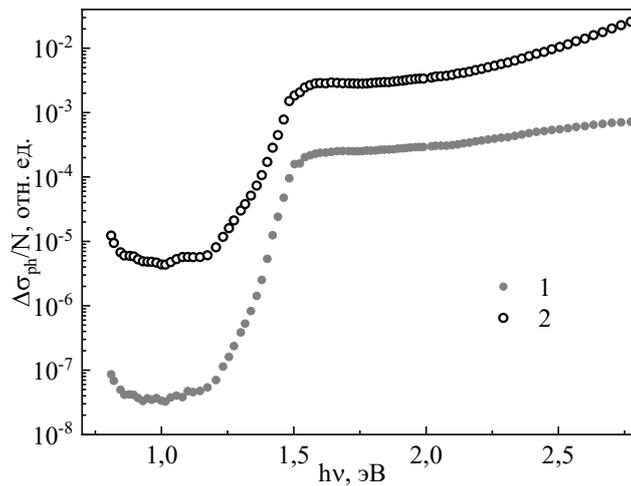


Рисунок 12. Спектральные зависимости фотопроводимости MAPbI₃ в вакууме (1) и в воздушной среде (2)

На данном рисунке представлены спектральные зависимости фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$, измеренные в вакууме при давлении 10^{-3} Па и в воздушной среде при нормальном атмосферном давлении. Измерения в воздухе показывают большие значения фотопроводимости практически во всем исследованном спектральном диапазоне в сравнении с соответствующими величинами, полученными при нахождении образца в вакууме. Причины, приводящие к увеличению фотопроводимости пленок CH₃NH₃PbI₃ на воздухе, в настоящее время не имеют однозначного объяснения. Наиболее общепринятой точкой зрения является влияние адсорбированных пленкой CH₃NH₃PbI₃ атомов кислорода на процессы рекомбинации неравновесных носителей в ней. Наблюдаемое нами увеличение $\Delta\sigma_{ph}$ на воздухе может произойти, если предположить, что введение в пленку кислорода приводит к её легированию и смещению уровня Ферми в запрещенной зоне (о чем свидетельствуют результаты проведенных измерений темновой проводимости) и изменению заполнения центров рекомбинации. Возможное возникновение в MAPbI₃ при введении кислорода так называемых «центров очувствления», захватывающих неосновные носители заряда, также может привести к увеличению $\Delta\sigma_{ph}$.

Влияние длительного освещения на фотоэлектрические свойства пленок MAPbI₃

Проведенные измерения показали, что спектральные зависимости фотопроводимости перовскита, измеренные в воздушной атмосфере, не изменялись после длительного освещения образца [A8 – A10]. В то же время, при измерении спектральных зависимостей фотопроводимости в вакууме наблюдалось различие характера спектров MAPbI₃, измеренных в «отожженном» состоянии и после длительного освещения пленки светом лампы накаливания. Полученные результаты показаны на рисунке ниже (Рисунок 13). Как видно из рисунка, в области энергий квантов, соответствующих межзонному поглощению ($h\nu > 1,6$ эВ), в результате предварительного освещения фотопроводимость пленки не изменяется. В то же время наблюдается увеличение фотопроводимости в области энергий квантов 0,8-1,4 эВ. Выдержка облученных светом образцов в темноте в течение 24 часов приводила к восстановлению их исходной формы спектральной зависимости фотопроводимости.

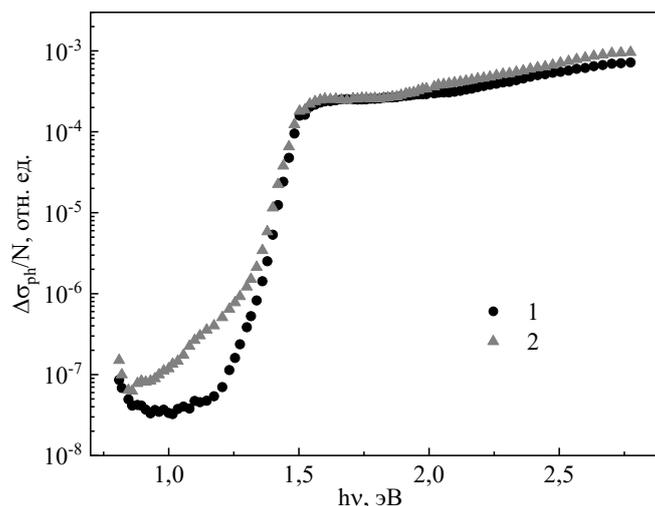


Рисунок 13. Спектральные зависимости фотопроводимости MAPbI_3 , измеренные в вакууме до (1) и после (2) длительного освещения

На рисунке ниже (Рисунок 14) показана спектральная зависимость отношения фотопроводимости, измеренной после освещения $\Delta\sigma_{\text{ph}}(\text{B})$, к фотопроводимости, измеренной до освещения $\Delta\sigma_{\text{ph}}(\text{A})$. Как видно, максимум отношения наблюдается при энергии кванта $h\nu \approx 1,2$ эВ. Полученный результат указывает на то, что длительное освещение приводит либо к возникновению, либо к заполнению локализованных состояний в запрещенной зоне перовскита, расположенных на энергетическом расстоянии 1,2 эВ от уровня переноса заряда неравновесными носителями. При этом, поскольку увеличение фотопроводимости при $h\nu \approx 1,2$ эВ не сопровождается уменьшением межзонной фотопроводимости, то, возможно, возникающие в результате освещения локализованные состояния не являются центрами рекомбинации и, соответственно, не должны приводить к деградации фотовольтаических параметров солнечных элементов, созданных на основе MAPbI_3 . Также следует отметить, что данные изменения, вызванные продолжительным освещением белым светом, носят метастабильный характер, так как спустя ночь пребывания в темноте форма спектральной зависимости фотопроводимости восстанавливалась.

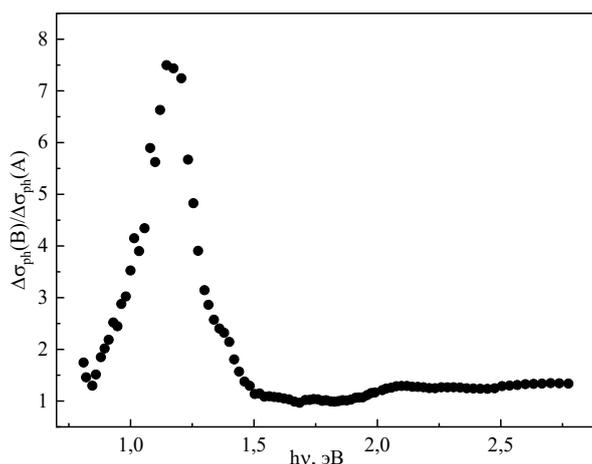


Рисунок 14. Спектральная зависимость отношения $\Delta\sigma_{\text{ph}}(\text{B}) / \Delta\sigma_{\text{ph}}(\text{A})$, где А – фотопроводимость до, а В – фотопроводимость после длительного освещения

Формирование двухфазной структуры в металлоорганическом перовските MAPI . Образование PbI_2 в перовскитах

Было исследовано влияние температуры отжига (T_a) на проводимость σ_d и фотопроводимость $\Delta\sigma$ пленки металлоорганического перовскита MAPI [A11, A12]. Измерения спектральных зависимостей фотопроводимости проводились при комнатной температуре после отжига пленки в вакууме при температуре отжига T_a в течение 10 минут. Температура

отжига при последовательном отжиге повышалась от 60 °С до 160 °С. Все измерения выполнялись в вакууме при остаточном давлении $\sim 10^{-3}$ Па и при приложенном к образцу напряжении в области линейности вольт-амперной зависимости.

Для контроля влияния температуры отжига на фазовый состав пленки перовскита были измерены спектральные зависимости фотопроводимости. На спектральных зависимостях фотопроводимости, показанных на рисунке ниже (Рисунок 15), можно заметить появление второго плеча вблизи энергий квантов света 2,3 эВ, отвечающего за вклад в фотопроводимость PbI_2 . Таким образом, анализ спектральных зависимостей фотопроводимости позволяет обнаружить наличие PbI_2 в перовските $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

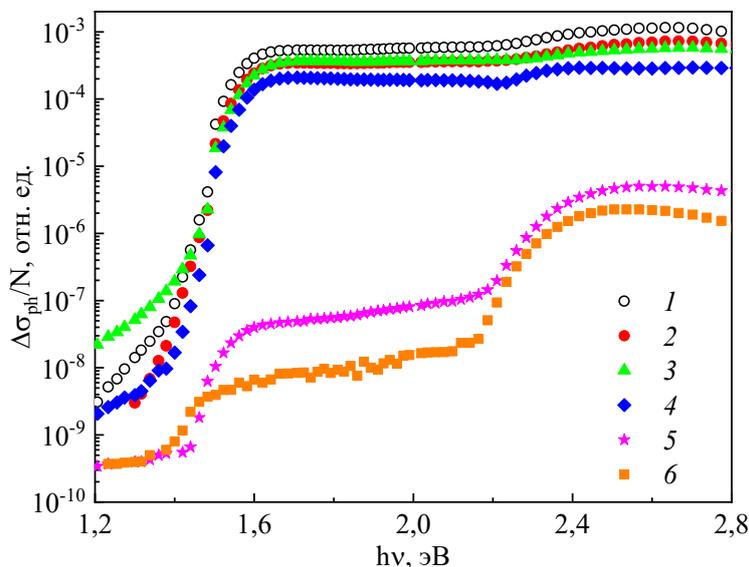


Рисунок 15. Спектральные зависимости фотопроводимости при комнатной температуре, нормированные на число падающих квантов, для пленки перовскита, отожженной при различных температурах T_a . T_a (°С): 60 (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4), 140 (5), 160 (6)

На рисунке выше (Рисунок 15) показаны спектральные зависимости фотопроводимости пленки перовскита, нормированные на число падающих квантов (N) после последовательного отжига пленки при различных температурах. При температурах отжига $T_a \leq 120$ °С характер спектральных зависимостей фотопроводимости близок друг другу. В области энергий квантов, меньших 1,6 эВ, наблюдается резкое экспоненциальное уменьшение фотопроводимости, что свидетельствует о наличии запрещенной зоны в исследованных пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, шириной $\sim 1,6$ эВ. При энергиях квантов $h\nu > 1,6$ эВ фотопроводимость слабо зависит от энергии падающих квантов. Из рисунка видно, что при $T_a \leq 120$ °С с ростом T_a в области $h\nu > 1,6$ эВ наблюдается лишь небольшое уменьшение фотопроводимости и формирование некоторой особенности при $h\nu > 2,25$ эВ.

Наиболее резкое изменение характера спектральной зависимости фотопроводимости и её величины происходит после отжига пленки перовскита при $T_a = 140$ °С. Наблюдается существенное уменьшение величины фотопроводимости во всем исследованном спектральном диапазоне. При этом в области энергий квантов $h\nu > 2,25$ эВ формируется «второй край» фотопроводимости. Примечательно, что после отжига при $T_a = 160$ °С происходит изменение цвета самой пленки, расположенной между контактами, с темно-коричневого на желтый. Высокотемпературный отжиг приводит к термическому разложению MAPbI₃ на компоненты MAI и PbI_2 . Таким образом, наблюдаемое изменение спектральных зависимостей фотопроводимости пленки перовскита после ее отжига при $T_a = 140$ °С связано с изменением состава пленки и формированием в её структуре иодида свинца PbI_2 .

Характер спектральных зависимостей фотопроводимости указывает на то, что в формировании фотопроводимости исследованной пленки после её отжига при 140 и даже при

160 °С принимают участие, как содержащийся в пленке перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с шириной запрещенной зоны 1,6 эВ, так и иодид свинца PbI_2 с шириной запрещенной зоны 2,4 эВ. Как видно из рисунка, после отжига пленки при $T_a = 140$ °С уменьшение фотопроводимости происходит в большей степени при энергиях квантов, меньших 2,25 эВ. Однако, наличие фотопроводимости в области $h\nu = (1,6 - 2,25)$ эВ указывает на вклад $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в генерацию неравновесных носителей заряда в сформированной двухфазной пленке. В то же время большее на полтора-два порядка величины значение фотопроводимости при $h\nu > 2,4$ эВ по сравнению с фотопроводимостью при $h\nu < 2,25$ эВ указывает на определяющую роль йодида свинца в переносе и генерации при $h\nu > 2,4$ эВ неравновесных носителей заряда в пленке, отожженной при $T_a = 140$ и 160 °С. Таким образом можно предположить, что в двухфазном материале, сформированном после отжига исходной пленки перовскита при $T_a = 160$ °С, генерация неравновесных носителей заряда происходит как в перовските, так и в иодиде свинца. Перенос же носителей заряда, по-видимому, осуществляется, по иодиду свинца (PbI_2). При этом вклад $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в фотопроводимость может быть связан с близостью энергетических положений краев зон проводимости $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и PbI_2 . Уменьшение фотопроводимости полученного двухфазного материала во всем исследованном спектральном диапазоне может быть связано как с увеличением концентрации центров рекомбинации и, соответственно, уменьшением времени жизни, так и с уменьшением подвижности неравновесных носителей заряда.

На существенное уменьшение подвижности в исследованных пленках перовскита, отожженных при высоких температурах, указывает изменение проводимости пленок при их отжиге. На рисунке ниже (Рисунок 16) показано влияние последовательного отжига при различных температурах на температурную зависимость проводимости исследованной пленки перовскита. Измерения проводились при понижении температуры после отжига пленки в вакууме при T_a в течение 10 минут.

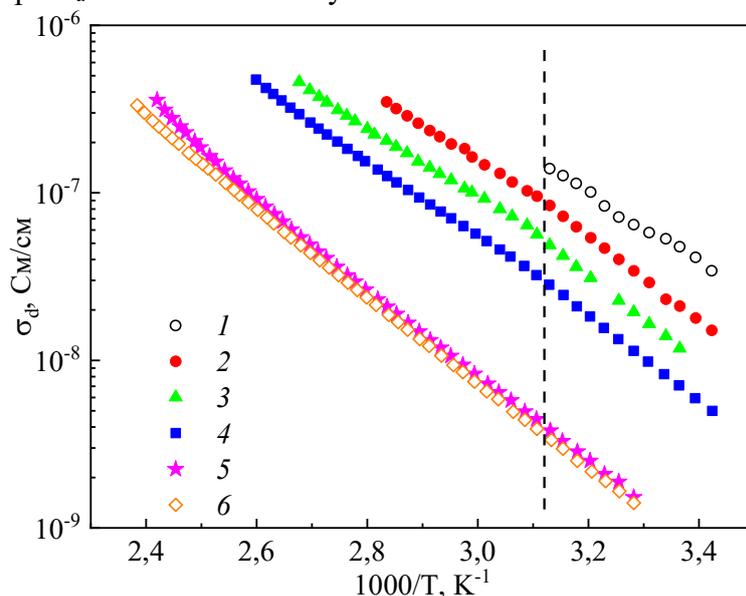


Рисунок 16. Температурные зависимости проводимости для пленки перовскита, отожженной при различных температурах T_a . T_a (°С): 60 (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4), 140 (5), 160 (6)

Характер температурных зависимостей близок к активационному. При этом, по характеру изменения полученные зависимости можно разделить на два класса: зависимости, полученные для пленки, отожженной при температурах отжига $T_a \leq 120$ °С и для пленки, отожженной при больших температурах (140 °С и 160 °С). В первом случае на температурных кривых проводимости можно выделить область температур вблизи $T = 330$ К (показанной вертикальной пунктирной линией), при которой наблюдается некоторое изменение энергии активации температурной зависимости проводимости (E_A) от $\sim (0,51-0,52)$ эВ при меньших

температурах до $\sim (0,41-0,44)$ эВ при больших температурах. Это может быть связано с фазовым переходом в структуре перовскита при указанной температуре.

Зависимости величины темновой проводимости при комнатной температуре и энергии активации от температуры отжига показаны на рисунке ниже (Рисунок 17).

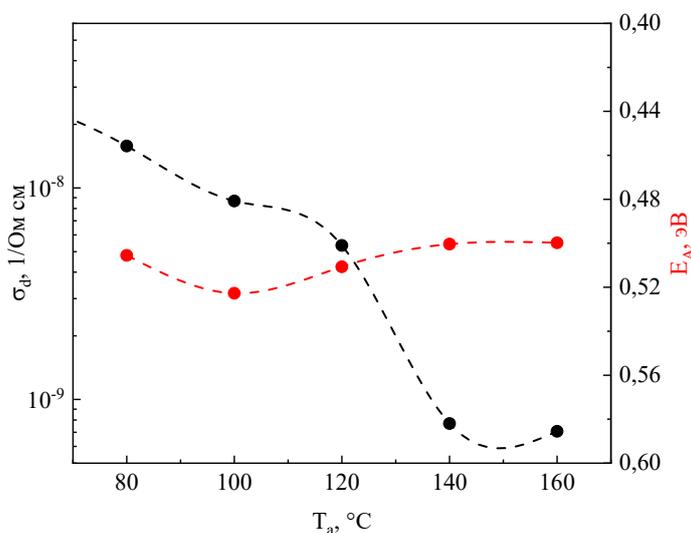


Рисунок 17. Влияние температуры отжига на темновую проводимость при комнатной температуре (черная) и энергию активации (красная)

Из рисунка выше (Рисунок 17) также видно, что увеличение температуры отжига до $T_a = 120^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению проводимости. В то же время после отжига при $T_a = 140^\circ\text{C}$ наблюдается резкое уменьшение проводимости. При этом температурные зависимости проводимости, полученные после отжига при $T_a = 140$ и 160°C близки друг другу. Величина энергии активации этих зависимостей близка к значению энергии активации, полученной для «низкотемпературной» области для пленки, отожженной при $T_a \leq 120^\circ\text{C}$, и составляет (0,54-0,55) эВ. Отметим также, что на температурных зависимостях проводимости, полученных после отжига при 140 и 160°C , не наблюдается двух явно выраженных участков с разными энергиями активации.

Наблюдаемое уменьшение проводимости после отжига пленки при $T_a \leq 120^\circ\text{C}$ можно объяснить формированием широкозонного PbI_2 на границах раздела микрокристаллов перовскита и, соответственно, уменьшением подвижности носителей заряда. В то же время для $T_a \geq 140^\circ\text{C}$ резкое уменьшение величины проводимости после отжига пленки при $T_a = 140^\circ\text{C}$ можно объяснить существенным увеличением доли PbI_2 в составе исследованного материала в результате отжига пленки. Проводимость в исследованном материале определяется концентрацией и величиной подвижности носителей заряда. Отжиг исследованной пленки перовскита приводил к уменьшению величины проводимости более чем на порядок. При этом энергия активации температурной зависимости существенно не изменялась. Полученные результаты указывают на то, что в результате отжига не происходит существенного изменения положения уровня Ферми относительно уровня протекания в сформированной двухфазной пленке. В этом случае вызванное отжигом уменьшение проводимости может быть связано с уменьшением подвижности носителей заряда в сформированном в результате отжига двухфазном материале, основную долю в котором составляет иодид свинца PbI_2 .

Кинетика нарастания и спада фотопроводимости и спектральная фоточувствительность фотодетекторов на основе пленок перовскита MAPbI_3

Несмотря на большое количество научных работ, посвященных параметрам фотодетекторов на основе перовскита, возможность создания прибора, который был бы доступным и сравнительно простым в изготовлении, остается актуальной. Поэтому в данной

работе были проведены исследования фотоэлектрических свойств прибора на основе перовскита, полученного наиболее простым и доступным способом.

Тонкие пленки перовскита MAPbI_3 были изготовлены одноступенчатым методом из MAI и PbI_2 . Образованные пленки перовскита имели толщину ~ 350 нм, обладали микрокристаллической структурой. Поверх полученных пленок перовскита методом термического осаждения были нанесены контакты в планарной встречноштырьевой конфигурации, часто применяемой в фотоприемниках для увеличения фотоактивной области. Для фотоприемника № 1 (ФП1) в качестве материала контактов использовалось золото, а для фотоприемника № 2 (ФП2) – алюминий (из соображений доступности материала). Расстояние между контактами для ФП1 и ФП2 составляло соответственно 130 и 280 мкм, длина контактов – 8,55 и 19 мм. Таким образом, площадь чувствительной области ФП1 составила $1,11 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$, а ФП2 – $5,32 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$. Поверхность изготовленных фотодетекторов не была покрыта защитным слоем.

Для ФП1 и ФП2 были получены спектральные зависимости fotocувствительности при напряженности электрического поля $\sim 80 \text{ В/см}$ (Рисунок 18). В качестве источника освещения использовалась галогенная лампа накаливания. Для обоих фотодетекторов можно видеть резкое увеличение fotocувствительности вблизи края поглощения перовскита (1,6 эВ). При этом S_I для ФП1 достигла величины 1,58 мкА/Вт, а для ФП2 – порядка 30 мкА/Вт. Полученные значения сравнимы с литературными данными. Однако, следует отметить, что в нашем случае использовалась тонкая пленка перовскита, обладающая микрокристаллической структурой, полученная достаточно простым одноступенчатым методом.

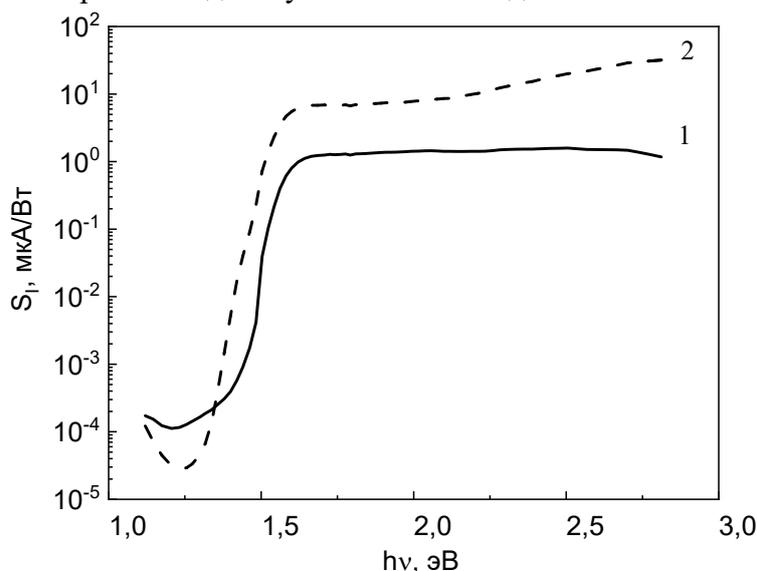


Рисунок 18. Спектры токовой fotocувствительности ФП1 (кривая 1) и ФП2 (кривая 2)

Другой важной характеристикой фотодетектора являются времена нарастания и спада фотопроводимости. Данные параметры для ФП1 и ФП2 (Рисунок 19) были получены при помощи осциллографа LeCroy waveRunner 62Xi-A, на который подавался сигнал с резистора, включенного в цепь с фотодетектором, освещаемого светом. При этом в качестве источника освещения использовался импульсный лазер мощностью 20 мВт с излучением на длине волны 650 нм. Длительность импульса лазера составляла 0,5 мс, времена нарастания и спада светового лазерного импульса были не больше 2 нс, а частота повторений – 1 кГц.

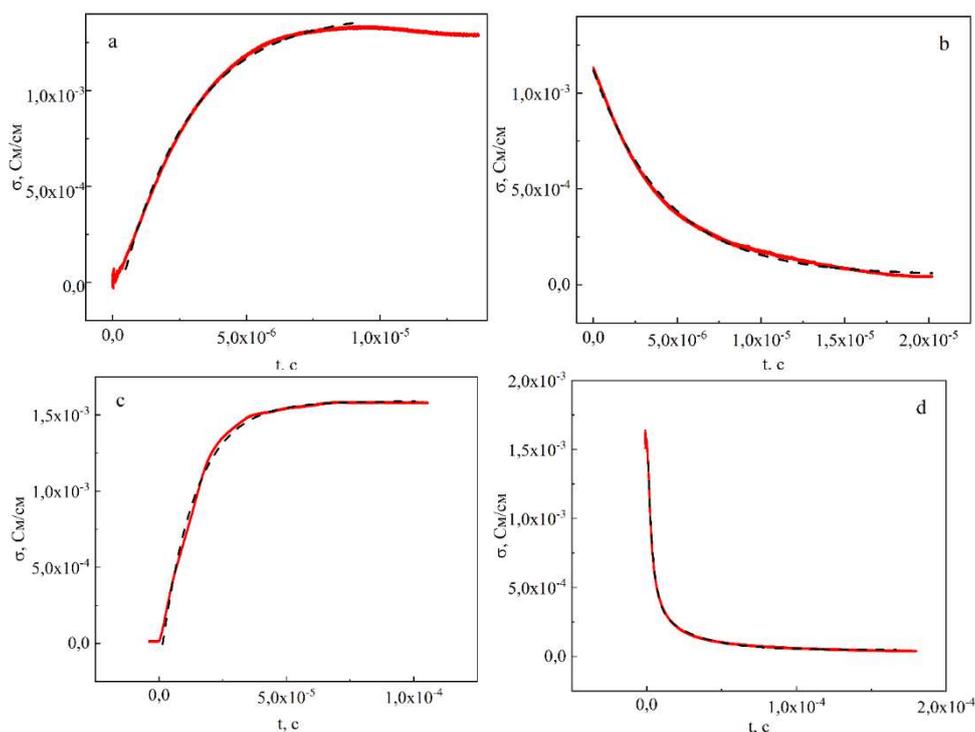


Рисунок 19. Временные зависимости нарастания и спада фотопроводимости ФП2 (а – нарастание, б – спад) и ФП1 (с – нарастание, д – спад). Сплошная красная кривая – эксперимент, черная пунктирная - аппроксимация

Обычно принято считать временем нарастания фотопроводимости такой промежуток времени, за который величина фотопроводимости достигнет 63% от величины максимального значения. Аналогично, время спада фотопроводимости – это время, за которое величина фотопроводимости уменьшится до 37% от максимальной величины. На рисунке выше (Рисунок 19) также представлены полученные программой Origin аппроксимации данных экспериментальных зависимостей, обозначенные пунктирными линиями. Таким образом, анализируя экспериментальные зависимости, были получены результаты, представленные в Таблице 1.

Таблица 1. Время нарастания и спада фотопроводимости ФП1 и ФП2

	ФП1	ФП2
Время нарастания, мкс	2,6	13,4
Время спада, мкс	4,3	25,5

Как можно видеть из таблицы, времена нарастания и спада фотопроводимости ФП1 на порядок меньше, чем ФП2. Можно предположить, что такое различие может быть вызвано как геометрией контактов (расстояние между контактами в случае алюминиевых контактов в 2 раза больше), так и материалом контакта – энергетический уровень Ферми золота ближе к валентной зоне перовскита, чем энергетический уровень Ферми алюминия, что делает золото более перспективным материалом для контактов, чем алюминий. В то же время использование алюминия экономически выгоднее, поэтому фотоприемники на основе перовскита с алюминиевыми контактами также могут найти свое применение в таких случаях, в которых быстрое действие фотодетектора не является главным параметром.

Таким образом, были получены фотодетекторы на основе металлоорганических перовскитов, полученных наиболее доступным способом – одноступенчатым методом из жидкой фазы [A13]. Для ФП1 максимальная величина фоточувствительности при напряженности электрического поля 80 В/см составила 1,58 А/Вт, а для ФП2 – 30 А/Вт. При этом ФП1 обладает линейной люкс-амперной характеристикой, а также временем нарастания и спада фотопроводимости соответственно 2,8 и 3,8 мкс, что позволяет ставить его на один уровень с более сложными и дорогими структурами.

Заключение

В работе проведены исследования электрических и фотоэлектрических свойств тонких пленок гибридного металлоорганического перовскита. Также исследованы изменения данных свойств, вызванные внешним воздействием атмосферы воздуха, длительного освещения и температурного отжига. В результате получены следующие основные выводы.

1. Обнаружено необычное поведение температурной зависимости фотопроводимости перовскитов. При уменьшении температуры фотопроводимость уменьшается, а затем возрастает. Данный эффект может быть связан с фазовым переходом при температуре 160 К, что приводит к изменению температурной зависимости подвижности носителей заряда. Спектральные зависимости фотолюминесценции демонстрируют наличие двух пиков вблизи температуры фазового перехода, что может свидетельствовать о сосуществовании двух фаз и, как следствие, влиянию на фотоэлектрические свойства материала.

2. Атмосфера воздуха приводит к увеличению темновой проводимости и фотопроводимости перовскитов. Предполагается, что кислород, содержащийся в воздухе, внедряясь в структуру перовскита, создает акцепторные состояния внутри запрещенной зоны. Это приводит к увеличению концентрации носителей заряда, и, как следствие, росту темновой проводимости и фотопроводимости перовскита по сравнению с соответствующими значениями в вакууме.

3. Длительное освещение белым светом приводит к формированию либо заполнению внутри запрещенной зоны перовскита метастабильных состояний, в результате чего происходит увеличение фотопроводимости в соответствующей области спектра. Данные состояния внутри запрещенной зоны не меняют темпа рекомбинации носителей заряда и носят метастабильный характер, так как пребывание в темноте в течение 24 часов восстанавливает величину фотопроводимости в соответствующем спектральном диапазоне.

4. Температурный отжиг пленок перовскита приводит к формированию двухфазного материала, содержащего фазу PbI_2 . Постепенное увеличение температуры отжига приводит к увеличению доли фазы PbI_2 , что отражается на спектральных зависимостях фотопроводимости материала. Увеличение доли данной фазы происходит за счет необратимого разложения вследствие воздействия температуры перовскита на компоненты.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертационной работы

A1. Фотоэлектрические и оптические свойства металлоорганических перовскитов на основе галогенидов свинца / Д. В. Амасев, С. В. Попов, А. Г. Казанский, С. А. Козюхин, В. Г. Михалевич // Труды 60-й Всероссийской научной конференции МФТИ. — Москва Долгопрудный Жуковский МФТИ, 2017. — С. 37–39.

A2. Электрические и фотоэлектрические свойства металлоорганических перовскитов / Д. В. Амасев, К. А. Савин, Е. М. Перченко, А. Г. Казанский // Сборник трудов VI Всероссийской конференции Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики. — г. Чебоксары, 2018. — С. 99–103.

A3. Особенности фотоэлектрических свойств металлоорганических перовскитов на основе галогенидов свинца / Д. В. Амасев, А. Г. Казанский, С. А. Козюхин, В. Г. Михалевич // Сборник трудов 9-й Международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ. — Москва: Москва, 2018. — С. 128–129.

A4. Импедансная спектроскопия перовскита $mapb_3$ / Е. М. Перченко, К. А. Савин, Д. В. Амасев // Ученые записки физического факультета Московского Университета. — 2018. — № 4.

A5. Temperature and spectral dependence of $ch_3nh_3pb_3$ films photoconductivity / M. V. Khenkin, D. V. Amasev, S. A. Kozyukhin, A. V. Sadovnikov, E. A. Katz, A. G. Kazanskii // Applied Physics Letters. — 2017. — Vol. 110. — P. 222107–1–222107–5.

- A6. Features of the temperature dependences of the photoconductivity of organometallic $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pb}_i\text{3}$ perovskite films / D. V. Amasev, A. R. Tameev, A. G. Kazanskii // *Semiconductors*. — 2019. — Vol. 53, no. 12. — P. 1597–1602.
- A7. Влияние окружающей среды и длительного освещения на проводимость и фотопроводимость пленок металлоорганического перовскита $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pb}_i\text{3}$ / Д. В. Амасев, С. А. Козюхин, Е. В. Текшина, А. Г. Казанский // *Ученые записки физического факультета Московского Университета*. — 2018. — № 3. — С. 1830501–1–1830501–5.
- A8. Влияние окружающей среды и длительного освещения на проводимость и фотопроводимость пленок металлоорганического перовскита $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pb}_i\text{3}$ / Д. В. Амасев, С. А. Козюхин, В. Г. Михалеви́ч, А. Г. Казанский // *Сборник трудов XI Международной конференции Аморфные и микрокристаллические полупроводники*. — Политех-пресс Санкт-Петербург, 2018. — С. 164–165.
- A9. The effect of the air environment and prolonged illumination on conductivity and photoconductivity of organic-inorganic perovskite $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pb}_i\text{3}$ films / D. V. Amasev, E. V. Krivogina, O. S. Khalipova, A. V. Zabolotskaya, V. V. Kozik, I. V. Ivonin, S. A. Kozyukhin, A. G. Kazanskii // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2020. — Vol. 1611. — P. 012043.
- A10. Особенности фотопроводимости и фотоиндуцированных состояний в пленках перовскита $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pb}_i\text{3}$ / Д. В. Амасев, С. А. Козюхин, А. Г. Казанский // *Сборник трудов XI Международной конференции Аморфные и микрокристаллические полупроводники*. — Политех-пресс Санкт-Петербург, 2018. — С. 176–177.
- A11. Formation of a two-phase structure in $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pb}_i\text{3}$ organometallic perovskite / D. V. Amasev, V. G. Mikhalevich, A. R. Tameev, S. R. Saitov, A. G. Kazanskii // *Semiconductors*. — 2020. — Vol. 54, no. 6. — P. 543–546.
- A12. Effect of the heat treatment of $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pb}_i\text{3}$ perovskite on its electrical and photoelectric properties / D. V. Amasev, S. R. Saitov, V. G. Mikhalevich, A. R. Tameev, A. G. Kazanskii // *Mendeleev Communications*. — 2021. — Vol. 31. — P. 469–470.
- A13. Photoelectric parameters of photodetectors based on thin microcrystalline films of $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pb}_i\text{3}$ perovskite / D. V. Amasev, K. A. Savin, S. N. Nikolaev // *Technical Physics Letters*. — 2020. — Vol. 46, no. 7. — P. 653–656.