

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный  
исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова  
Российской академии наук»

На правах рукописи



Амасев Дмитрий Валерьевич

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ  
ГИБРИДНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ  
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2023 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор .....	12
1.1 Структурные свойства гибридных металлоорганических перовскитов .....	12
1.2 Электронные свойства перовскитов MAPi. Зонная структура .....	16
1.3 Электрические свойства перовскитов MAPi .....	18
1.3.1 Токи, ограниченные пространственным зарядом .....	21
1.3.2 Эмиссия Пула – Френкеля .....	22
1.3.3 Термоэлектронная эмиссия .....	22
1.3.4 Автоэлектронная эмиссия .....	23
1.3.5 Ионная и электронная проводимость .....	23
1.3.6 Прыжковый механизм транспорта носителей заряда .....	24
1.4 Фотоэлектрические свойства перовскитов .....	25
1.5 Выводы из литературного обзора и постановка задачи .....	35
ГЛАВА 2. Экспериментальные методы .....	37
2.1 Методы структурного и оптического анализа .....	37
2.2 Описание экспериментальной установки .....	37
2.3 Метод постоянного фототока .....	39
2.4 Методика исследований кинетики нарастания и спада проводимости и фотопроводимости .....	42
ГЛАВА 3. Исследование электрических и фотоэлектрических свойств тонких пленок перовскитов MAPi .....	43
3.1 Исследуемые образцы .....	43
3.2 Электрические и фотоэлектрические свойства тонких пленок гибридного перовскита MAPi в планарной конфигурации контактов .....	46
3.3 Свойства перовскита с сэндвич-конфигурацией контактов .....	59
3.4 Фотоэлектрические свойства MAPi вблизи низкотемпературного фазового перехода .....	65
3.5 Влияние воздушной среды на фотоэлектрические параметры перовскита MAPi .....	75

3.6	Влияние длительного освещения на фотоэлектрические свойства пленок MAPI.....	79
3.7	Формирование двухфазной структуры в металлоорганическом перовските MAPI. Образование PbI <sub>2</sub> в перовскитах .....	83
3.8	Кинетика нарастания и спада фотопроводимости и спектральная фоточувствительность фотодетекторов на основе пленок перовскита MAPbI <sub>3</sub> .	92
	Заключение .....	100
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	102
	Приложение А .....	111
	Благодарности .....	113

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Неупорядоченные (аморфные, пористые, нанокристаллические, микрокристаллические, органические, гибридные) полупроводники находят широкое применение при создании приборов тонкоплёночной 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  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$  или  $\text{MAPI}$ ). 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 anomальное 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.

В первой главе описываются основные способы получения гибридных металлоорганических перовскитов. Описываются структурные, оптические, электронные, электрические и фотоэлектрические свойства перовскитов из обзора литературы. Поднимаются вопросы, ставшие задачами данной работы.

Во второй главе описываются метод получения пленок перовскитов, а также методики исследования структурных, электрических и фотоэлектрических свойств перовскитных пленок, применяемых в работе. Приводится описание экспериментальных установок, на которых проводились основные экспериментальные работы. Приводится описание метода постоянного фототока.

В третьей главе изложены основные результаты работы, распределенные по разделам. Описываются структурные свойства полученных тонких пленок перовскитов. Приводится описание электрических и фотоэлектрических свойств пленок с различной конфигурацией контактов: планарной и сэндвич. Описываются спектральные зависимости фотопроводимости, спектральные зависимости коэффициента поглощения перовскита, полученные методом постоянного

фототока. Представлены люксамперные характеристики материала. Исследовано влияние фазовых переходов на электрические и фотоэлектрические свойства перовскитов. Проведен анализ спектральных зависимостей фотопроводимости перовскита, полученные при различных температурах. Приведены и проанализированы температурные зависимости темновой и фотопроводимости перовскитов в широком температурном диапазоне. Исследовано влияние воздуха и длительного освещения на электрические и фотоэлектрические свойства перовскита. Приведены результаты исследований зависимости электрических и фотоэлектрических свойств от температуры отжига перовскита. Получены результаты, указывающие на возможность создания двухфазных пленок путем температурного отжига. В заключительной части главы приведены результаты исследования параметров фотоприемника на основе перовскита, такие как спектральная фоточувствительность, время нарастания и спада фотопроводимости.

В заключении сформулированы основные результаты проведенных исследований. Список опубликованных работ по теме диссертации приведен в Приложении А.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Структурные свойства гибридных металлоорганических перовскитов

В настоящее время активно занимаются исследованием свойств гибридных металлоорганических перовскитов в связи со значительным ростом эффективности преобразования энергии в солнечных элементах до 22% на их основе за последние 10 лет [1]. Наиболее исследуемым перовскитом является перовскит на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (или также  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPI}$ , где MA – катион метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ). Так, одна из первых работ 2009 года, посвященная применению гибридных перовскитов в качестве материалов для солнечных элементов [2], к настоящему времени имеет суммарно около 10 тысяч цитирований. Рисунок 1.1 демонстрирует рост количества цитирований данной работы, представленный в виде графика. Данный рисунок также наглядно демонстрирует интерес ученых в целом к гибридным металлоорганическим перовскитам.

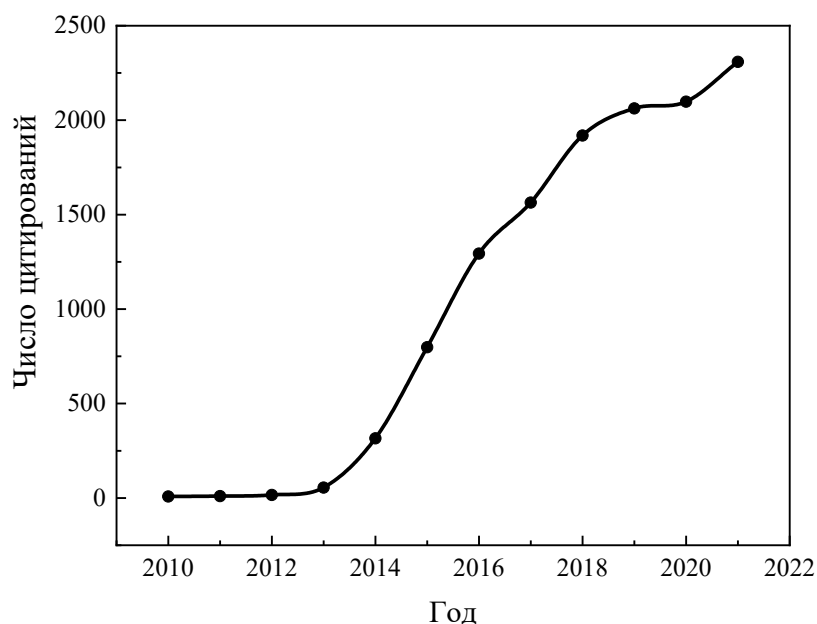


Рисунок 1.1. Число цитирований работы [2]

Сам термин «перовскит» впервые был применен к минералу со структурной формулой  $\text{CaTiO}_3$ . Его кристаллическая структура состоит из октаэдров  $\text{TiO}_6$ , образующих кубооктаэдрическую полость внутри элементарной ячейки. Подобная

структура также обнаруживается у целого ряда материалов со стехиометрической формулой  $ABX_3$ . На рисунке ниже (Рисунок 1.2) изображена кубическая структура перовскита.

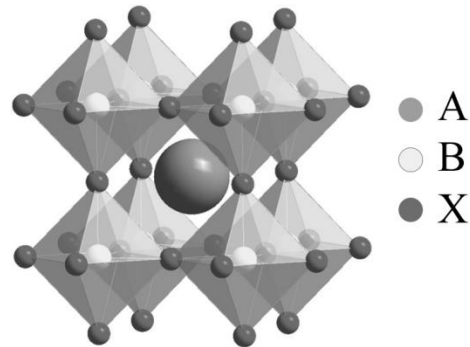


Рисунок 1.2. Структура перовскита со стехиометрической формулой  $ABX_3$

В зависимости от наклона и вращения многогранников  $BX_6$  данные материалы могут иметь кубическую, тетрагональную, орторомбическую, тригональную и моноклинную структуру [3]. При внешнем воздействии температуры, давления, магнитного и электрического полей структура материалов может претерпевать обратимые фазовые переходы. Установлено, что октаэдры играют доминирующую роль в формировании запрещенной зоны материала  $BX_6$  [4,5]. Однако, размер катиона А влияет на длину связи между атомами В – Х: больший или меньший размер может растягивать или сжимать кристаллическую решетку [6].

По причине большого разнообразия химических соединений, принадлежащих семейству перовскитов, данные материалы могут обладать различными физическими свойствами в зависимости от сорта атомов, входящих в соединение. Среди таких свойств: сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические, сверхпроводящие или фотоэлектрические свойства. Подбирая различные компоненты в соединении перовскита, возможно изменять ширину запрещенной зоны получаемого материала в широких пределах от ультрафиолетовой (УФ) до инфракрасной части видимого спектра.

В гибридных металлоорганических перовскитах  $CH_3NH_3PbI_3$  в качестве элемента А выступает органический катион  $CH_3NH_3^+$ , в качестве В – Pb, а в

качестве X – I. Замена атома X на другой галоген приводит к изменению ширины запрещенной зоны, тогда как вариация металла В изменяет структуру валентной зоны и зоны проводимости. В одной из ранних работ [7], характеризующих структуру перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , сообщается, что структура данного материала с ростом температуры представляет собой орторомбическую, тетрагональную и кубическую решетки Браве. На рисунке ниже (Рисунок 1.3) схематически представлены элементарные ячейки каждой из фаз перовскита MAPI. Параметрами a, b и c обозначены размеры элементарной ячейки в соответствующей фазе.

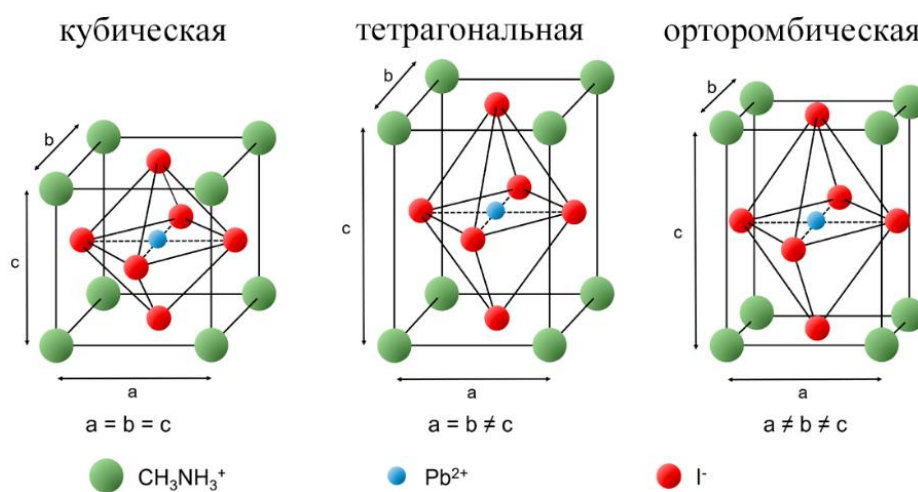


Рисунок 1.3. Схемы кубической, тетрагональной и орторомбической фаз перовскита MAPI. Размеры ячеек каждой фазы обозначены буквами a, b и c

Орторомбическая структура перовскита MAPI является основным состоянием при низких температурах вплоть до 165 К [8,9]. В данном состоянии подрешетка катионов  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  полностью упорядочена. Такое упорядочивание чувствительно к способу изготовления перовскита и (или) скорости охлаждения, приводящего к перестроению структуры в орторомбическую фазу. Также возможна разупорядоченность подрешетки катионов вследствие механической деформации или воздействия электрического поля.

При температуре 165 К перовскит MAPI претерпевает фазовый переход первого рода из орторомбической в тетрагональную фазу, которая при повышении температуры переходит в кубическую фазу при температуре 327 К, при которой происходит фазовый переход второго рода [9,10]. В тетрагональной фазе

положения органических катионов перестают быть фиксированными. В соседних ячейках катионы  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  могут находиться в неэквивалентных состояниях.

При дальнейшем повышении температуры положение органических катионов становится более разупорядоченным, при температуре 327 К происходит фазовый переход, и структура становится кубической [10,11]. При этом параметры тетрагональной кристаллической решетки MAPi становятся более изотропными.

Существуют различные способы получения гибридных металлоорганических перовскитов в виде монокристаллов или поликристаллических тонких пленок. К наиболее простым и доступным способам изготовления перовскитов из жидкой фазы относятся метод центрифугирования (spin-coating) [12–14], прокат под ракельным ножом (doctor blade-coating) [15–17], а также технологии печати [18,19]. К более сложным методикам, но при том наиболее точным, относят методики термического осаждения из газовой фазы в вакууме [20–24]. Преимуществом метода печати и проката под ракельным ножом является возможность создания пленок перовскита больших площадей, обычно необходимых при создании солнечных батарей. Однако, качество материала остается на невысоком уровне. При термическом осаждении из газовой фазы высока точность изготовления получаемого материала. Также данный метод позволяет контролировать толщину получаемых образцов.

Метод центрифугирования является наиболее доступным и наиболее используемым при создании тонких пленок перовскита MAPi, так как не требует технически сложного оборудования. Ключевой особенностью данной методики является вращение подложки с нанесенным на неё раствором перовскита либо последовательно нанесенными компонентами раствора с частотой 2000 – 5000 оборотов в минуту, что позволяет равномерно распределять состав по подложке. После этого наносится антисольвент с последующим вращением подложки на центрифуге. Использование антисольвента позволяет уменьшить плотность зародышеобразования при кристаллизации пленки перовскита. Это приводит к образованию равномерной по своей структуре пленки, а также предотвращает

формирование пустот [25]. Заключительным этапом является термический отжиг в сушильном шкафу при температуре  $\sim 100$  °С, при которой испаряются вспомогательные вещества (растворитель). Для уменьшения влияния окружающей среды (атмосферы воздуха) на свойства получаемого материала создание пленок перовскита методом центрифугирования происходит в боксе с инертной атмосферой (например, в атмосфере аргона).

Выделяют два способа получения пленок перовскита из жидкой фазы. В первом случае на подложку сначала наносится двухкомпонентный раствор  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  и  $\text{PbI}_2$ , а затем центрифугируется. Во втором – каждая из компонент раствора наносится поочередно. Это так называемые одно- и двухступенчатые методы. Двухэтапный метод позволяет создавать более тонкие пленки перовскита по сравнению с одноэтапным методом. Однако, как известно, более толстые пленки полупроводниковых материалов поглощают больше света, поэтому одноступенчатый метод получения перовскита наиболее применим для создания тонких пленок, используемых в фотовольтаике.

## 1.2 Электронные свойства перовскитов $\text{MAPbI}_3$ . Зонная структура

Кристаллическая структура полупроводниковых материалов влияет на их электронную (зонную) структуру. Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства полупроводников сильно зависят от зонной структуры материала. Понимание зонной структуры и плотности состояний на уровне дефектов в запрещенной зоне полупроводникового материала позволяет рассчитать важные для фотовольтаики параметры: время жизни возбужденного состояния, механизмы рекомбинации, подвижность, концентрацию носителей заряда. Перовскиты  $\text{MAPbI}_3$  имеют прямозонную структуру, то есть максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости лежат в одной точке (R точка) зоны Бриллюэна.

Электронная структура краев зон перовскита  $\text{MAPbI}_3$  в первую очередь определяется октаэдрами  $\text{BX}_6$  [26–28]. Валентная зона образована 5p орбиталями



атомов иода I и  $6s^2$  орбиталями атомов свинца Pb, а зона проводимости образована  $6p^2$  орбиталью атома свинца Pb (Рисунок 1.4). Причем орбитали, образующие валентную зону перовскита, сильно связаны между собой [29]. Проведенные авторами расчеты в рамках теории функционала плотности показывают высокую симметрию зонной структуры, позволяющую производить прямые p-p электронные переходы между валентной зоной и зоной проводимости. Расчеты, проведенные в работе [30], показывают, что прямозонные переходы осуществляются как в кубической фазе, так и в тетрагональной и орторомбической фазах. Наличие пары s-орбиталей Pb и симметричность самой орбитали способствуют тому, что данные перовскиты обладают необычайно высоким коэффициентом оптического поглощения (до  $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) [4].

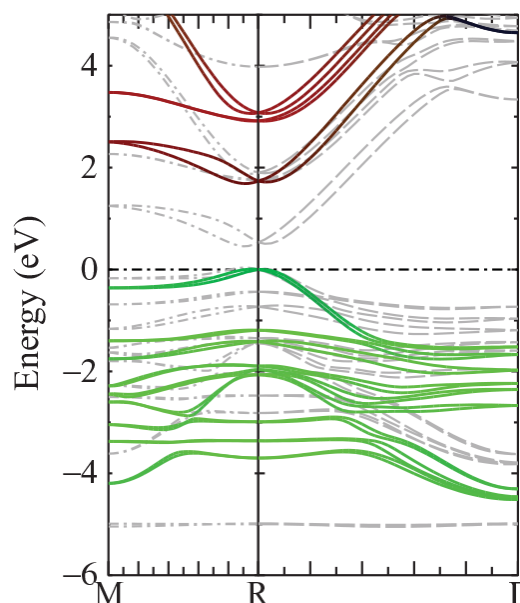


Рисунок 1.4. Зонная структура  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [26]. Нулевое положение энергии соответствуют максимуму валентной зоны. Зеленая сплошная линия, красная сплошная линия и серая пунктирная линия соответствуют орбиталям  $5p$  I,  $6p$  Pb и  $6s$  Pb соответственно

Вариация органического катиона может приводить к модуляции ширины запрещенной зоны, так как данный катион влияет на длину связи между атомами галогена X и металла B.

Теоретические расчеты ширины запрещенной зоны перовскита MAPbI<sub>3</sub> и экспериментальные данные могут незначительно отличаться между собой. Обычно

принято считать ширину запрещенной зоны величину, равную 1,55 эВ. При температурах выше фазового перехода между орторомбической и тетрагональной фазами органический катион может вращаться, что приводит к изменению длин связей между атомами Pb и I. Это, в свою очередь, приводит к изменению зонной структуры и различию ширины запрещенной зоны в различных исследованиях [26,31].

Валентная зона и зона проводимости перовскита MAPbI<sub>3</sub> образованы антисвязывающими орбиталями, что способствует уменьшению рекомбинации носителей заряда. В обычных ионных полупроводниках запрещенная зона образована между связывающими орбиталями в валентной зоне и антисвязывающими орбиталями в зоне проводимости. При образовании вакансий в таких полупроводниках внутри запрещенной зоны образуются глубокие состояния ловушек, которые увеличивают электрон-дырочную рекомбинацию, что существенно ухудшает фотоэлектрические свойства материала. В перовскитах вакансии образуют состояния ловушек внутри зоны проводимости и валентной зоны или неглубокие состояния вблизи соответствующих зон. При этом захваченные носители могут легко быть выброшены в зоны и участвовать в дальнейшем транспорте.

### 1.3 Электрические свойства перовскитов MAPbI<sub>3</sub>

Как уже было сказано выше, эффективность преобразования солнечной энергии перовскитными элементами на основе MAPbI<sub>3</sub> сравнительно высока и может быть объяснена рядом факторов: сильное межзонное поглощение света прямозонной структурой перовскита и большое значение коэффициента поглощения, низкий темп рекомбинации, связанный с состояниями ловушек [32], а также подвижность носителей заряда в тонких пленках перовскита порядка десятков см<sup>2</sup>/В·с. Все это приводит к длине диффузии носителей заряда до 1 мкм [33]. Тем не менее, в темноте гибридные MAPbI<sub>3</sub> перовскиты обладают низкой удельной проводимостью ( $\sim 10^{-8}$  См/см [34]). Измерения темновой концентрации

носителей заряда в объеме в нормальных условиях в случае поликристаллических перовскитных тонких пленок показывают величину в диапазоне  $10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , что объясняет высокое сопротивление материала. В то же время для монокристаллов соответствующая величина концентрации носителей заряда составляет  $10^{10} \text{ см}^{-3}$ , и, как следствие, ещё большие величины сопротивления материала [35].

Принято считать, что в перовскитах MAPi в транспорте участвуют как дырки, так и электроны [36]. Подвижность носителей заряда в гибридных органо-неорганических перовскитах может составлять от единиц до сотен  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Такой разброс в значениях вызван различиями в исследуемых материалах: тонкие пленки с микрокристаллической структурой либо монокристаллы перовскита. В работе [37] собраны результаты измерения подвижности носителей заряда из различных литературных данных.

Под воздействием внешнего электрического поля в гибридных перовскитах возникает дрейфовый ток. Однако, из-за сложности структуры материала существует множество факторов, препятствующих транспорту носителей. Это могут быть различные дефекты структуры – заряженные центры, вакансии, границы микрокристаллов. Понимание фундаментальных процессов переноса носителей в гибридных перовскитах позволит увеличить объемы использования в высокоэффективных оптоэлектронных устройствах.

Механизмы электропроводности в гибридных металлоорганических перовскитах можно разделить по характеру явлений, происходящих в объеме или на границах материала. Объемные токи описываются при помощи теории токов, ограниченных пространственным зарядом, прыжковых механизмов, и проводимости, основанной на эмиссии Пула-Френкеля. Существуют неоднозначные трактовки механизма проводимости в перовскитах, описываемого законом Аррениуса или активационным законом. Проводимость на границах раздела может быть описана термоэлектронной эмиссией (модель Шоттки) и автоэлектронной эмиссией (модель Фаулера и Нордгейма), описывающей туннельный механизм. Несмотря на относительно небольшую ширину

запрещенной зоны ( $\sim 1,6$  эВ), теорию электропроводности в гибридных перовскитах также можно описывать как проводимость в диэлектрических пленках.

Авторы [38] исследуют явление переноса заряда в объемных перовскитах MAPbI<sub>3</sub>. И для понимания механизмов транспорта в работе были получены температурные зависимости темнового тока в диапазоне температур от 100 до 350 К. С уменьшением температуры величина темнового тока уменьшается. В указанном температурном диапазоне величина темнового тока уменьшилась на 2 порядка. Структурные фазовые переходы при температурах 160 К и 330 К также хорошо отражены на полученных авторами зависимостях. Отмечается также сосуществование тетрагональной и орторомбической фаз в интервале температур от 130 до 160 К, проявляющееся в широком (а не резком) переходном диапазоне на температурной зависимости темнового тока. Дифракционные исследования подтверждают наличие двух фаз в указанном диапазоне температур [39].

Органический катион оказывает влияние на температурную зависимость темновой проводимости. Известно, что катион MA в перовските при достаточно высоких температурах может вращаться. Это приводит к воздействию на электронную подсистему перовскита. Так и в работе [38] авторы указывают на то, что при температуре около 300 К с повышением температуры происходит немонотонное увеличение темнового тока, которое связывают с изменением скорости вращения органического катиона [40].

В области низких температур – от 100 до 160 К темновой ток остается неизменным. Авторы [38] объясняют это тем, что происходит переход между ионной и электронной проводимостью: уменьшение вклада одного механизма проводимости компенсируется увеличением вклада другого механизма проводимости с увеличением температуры. В указанном выше температурном диапазоне вероятен туннельный ток. К тому же важно отметить, что туннельный ток также не зависит от температуры. Поэтому туннельный ток в орторомбической фазе перовскита может давать весомый вклад в темновой ток и являться основным

механизмом транспорта носителей заряда в указанном выше температурном диапазоне.

### 1.3.1 Токи, ограниченные пространственным зарядом

При инжекции носителей заряда вглубь полупроводника происходит насыщение полупроводника. В результате возникает дополнительное электрическое поле, созданное пространственным зарядом и препятствующее току. Пространственный заряд может возникать в случае наличия в полупроводниках уровней ловушек, на которые могут захватываться носители заряда. В этом случае зависимость плотности тока  $J$  от приложенного напряжения  $U$  является степенной ( $J \propto U^n$ ) и выглядит следующим образом:

$$J = \frac{9}{8} \theta_f \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (1.1)$$

где  $d$  – толщина образца,  $\mu$  – подвижность носителей заряда,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала,  $\theta_f$  – соотношение концентраций свободных носителей заряда.

Данная формула справедлива для одного дискретного уровня ловушек. В случае экспоненциального распределения ловушек показатель степени  $n$  будет больше.

Полученные авторами работы [38] зависимости  $J(V)$  для объемного перовскита MAPi при различных температурах демонстрируют, что проводимость при слабых электрических полях является квазиомической и регулируется токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ), при более высоких напряженностях электрического поля. Такое поведение не имеет сильной зависимости от температуры. Механизм ТОПЗ возникает при омических контактах, а также если концентрация инжектированных носителей заряда выше, чем концентрация термически возбужденных носителей с мелких состояний ловушек в запрещенной зоне объемных перовскитов. При этом должно быть

приложено сильное электрическое поле, при котором состояния ловушек будут заполнены.

### 1.3.2 Эмиссия Пула – Френкеля

Увеличение тока, протекающего через образец, может происходить из-за высвобождения носителей заряда из состояний ловушек под действием электрического поля. Зависимость плотности тока от напряженности электрического поля выражается следующим образом:

$$J = \sigma_0 E \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \exp(\beta_{PF} \sqrt{E}) \quad (1.2)$$

где  $\beta_{PF} = \frac{1}{k_B T} \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0}}$   $E_t$  – энергия состояния ловушек,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\sigma_0$  – проводимость в нулевом поле,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала.

Исследования, проведенные авторами работы [38], показывают слабую зависимость от напряженности электрического поля. Это означает, что эмиссия Пула – Френкеля не является доминантным механизмом проводимости. Также при низких температурах данный механизм не является основным, так как носители заряда не могут преодолеть энергетический барьер состояний ловушек.

### 1.3.3 Термоэлектронная эмиссия

Термоэлектронная эмиссия описывается формулой:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{B0}}{k_B T}\right) \exp(\beta \sqrt{E_m}) \quad (1.3)$$

где  $A^* = \frac{4\pi e m^* k_B^2}{h^3}$  – постоянная Ричардсона,  $\beta = \frac{1}{kT} \sqrt{\frac{e^3}{4\pi \epsilon \epsilon_0}}$ ,  $m^*$  – эффективная масса электрона,  $h$  – постоянная Планка,  $\phi_{B0}$  – высота барьера,  $q$  – заряд носителя,  $e$  – заряд электрона,  $E_m$  – напряженность поля.

Анализ температурной зависимости тока в работе [38] позволил оценить диэлектрическую проницаемость исследуемого перовскита. Полученное значение сильно отличается от литературных данных, что указывает на неприменимость

аппроксимации с использованием формулы для плотности тока при термоэлектронной эмиссии, и, как следствие, отсутствие термоэлектронной эмиссии в перовскитах MAPi.

### 1.3.4 Автоэлектронная эмиссия

В данном случае носители заряда туннелируют с уровня Ферми материала контакта в зону проводимости полупроводника. При этом ток  $I$  выражается формулой:

$$I = \frac{qm^3}{8\pi\hbar m^* \varphi_b} E^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3qh} \frac{1}{E}\right) \quad (1.4)$$

где  $\varphi_b$  – высота барьера,  $m$  – масса свободного электрона,  $m^*$  – эффективная масса электрона.

Данный механизм протекания тока не является определяющим в перовскитах, так как в исследуемых материалах существует температурная зависимость темнового тока, тогда как туннелирование не зависит от температуры.

### 1.3.5 Ионная и электронная проводимость

Наиболее часто используемой для описания температурной зависимости проводимости полупроводниковых материалов является модель Аррениуса, которую также называют активационной зависимостью. Данная модель позволяет описывать ионную и электронную проводимость. Температурная зависимость как ионной, так и электронной проводимости может быть описана формулой:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

где  $\sigma_0$  – проводимость, определяемая параметрами полупроводникового материала,  $E_A$  – энергия активации, соответствующая разнице между уровнем протекания носителей заряда и уровнем Ферми.

Полученная в работе [38] величина энергии активации ионной проводимости слабо зависит от напряженности электрического поля. Однако, механизм проводимости, при котором происходит термическая активация электронов в зону

проводимости с последующим участием в транспорте по зоне, также описывается данной зависимостью – законом Аррениуса или активационной зависимостью. По мнению авторов [41] величина энергии активации, близкой к 1 эВ, соответствует ионной проводимости, а десятки мэВ электронной проводимости. Полученные авторами работы [41] значения энергии активации порядка десятков мэВ свидетельствуют о том, что перовскиты MAPi обладают электронной проводимостью. Так или иначе, механизм проводимости, описываемый активационной зависимостью возможен при высоких температурах, и не является основным механизмом проводимости при температурах ниже 160 К.

### 1.3.6 Прыжковый механизм транспорта носителей заряда

Температурная зависимость удельной проводимости может быть описана законом Мотта:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{0.25}\right) \quad (1.6)$$

где  $T_0$  – характеристическая температура,  $\sigma_0$  – постоянная.

Температурная зависимость темновой проводимости перовскита может быть аппроксимирована данным уравнением в интервале температур от 175 К до 300 К, то есть, когда перовскит находится в тетрагональной фазе [38]. Причиной прыжкового механизма в перовскитах MAPi может являться вращения органического катиона, вызывая локальные флуктуации энергетических состояний в запрещенной зоне.

Таким образом, температурная зависимость темновой проводимости гибридного перовскита MAPi определена неоднозначно и может быть описана различными законами в зависимости от механизма транспорта носителей заряда и температурного диапазона. Основными механизмами транспорта зарядов в перовскитах можно считать токи, ограниченные пространственным зарядом, электронную проводимость и прыжковую проводимость. Однако, условия осуществления соответствующего транспорта носителей заряда при этом



специфичны – требуются омические контакты к материалу либо низкие температуры, при которых осуществляется перенос носителей заряда, либо большая напряженность электрического поля, приложенного к гибриднему перовскиту. При высоких напряженностях приложенного электрического поля реализуется механизм токов, ограниченных пространственным зарядом. В широком температурном диапазоне от 100 К до температур, выше комнатной, температурная зависимость проводимости MAPi носит активационный характер. Причем в диапазоне температур от 100 К до 200 К преобладающим механизмом транспорта носителей заряда является прыжковый.

#### **1.4 Фотоэлектрические свойства перовскитов**

В настоящее время существует неоднозначность в вопросе, касающемся фотовозбужденных носителей заряда в перовскитах MAPi. В виду своей гибридной природы возбужденные состояния в органометаллических перовскитах MAPi преимущественно соответствуют либо связанным, либо свободным электрон-дырочным состояниям. Ранние публикации указывают на наличие экситонов в перовскитах, что свойственно органическим материалам. В противовес этому последующие работы показывают, что при фотовозбуждении происходит заброс носителей заряда в соответствующие состояния зон, что свойственно неорганическим полупроводникам [6,42,43]. Тем не менее, даже в случае связанных электрон-дырочных пар применение перовскитных материалов возможно при создании гетеропереходов, разрушающих данные пары.

Другой вопрос, связанный с носителями заряда в гибридных металлорганических перовскитах MAPi, касается преобладания свободных носителей заряда над связанными электрон-дырочными парами. По результатам исследований, проведенных в работе [44], можно заключить, что в результате возбуждения светом в материале перовскитов генерируются как свободные носители заряда, так и связанные – экситоны, но в меньшей степени. Решение поставленного выше вопроса, предположительно, заключается в малой величине

энергии связи экситонов в перовскитах. По разным литературным данным энергия связи экситонов лежит в пределах от 5 до 50 мэВ [6,43]. Поэтому величина энергии, соответствующей комнатной температуре, достаточна для ионизации экситонов в перовскитах. К тому же сама структура наиболее распространенных в виду технологической простоты изготовления поликристаллических пленок перовскита способствует развалу связанных электрон-дырочных пар.

Так как перовскиты MAPi имеют прямозонную структуру, то, как следствие, они имеют резкий край оптического поглощения и резкий пик люминесценции. Рисунок 1.5 демонстрирует спектральные зависимости коэффициента поглощения наиболее используемых в фотовольтаике материалов. Как можно видеть из рисунка, перовскит MAPi имеет резкий край поглощения, что указывает на отсутствие глубоких состояний внутри запрещенной зоны перовскита. При этом величина энергии Урбаха составляет примерно 15 мэВ [45]. Также на данном рисунке можно отметить, что плечо поглощения перовскита (диапазон энергий квантов света больше ширины запрещенной зоны) лежит выше, чем у остальных представленных на рисунке материалов. Коэффициент поглощения перовскитов MAPi превосходит величину  $3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет использовать пленки толщиной 380 нм для поглощения 90% видимого света [4].

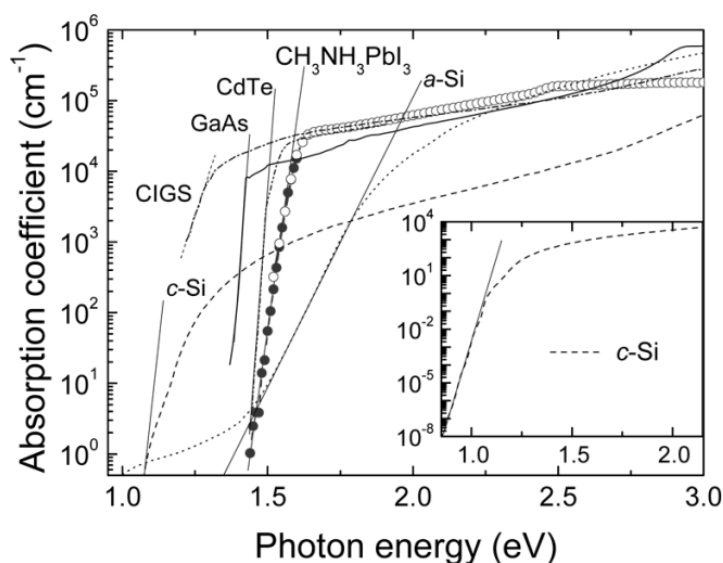


Рисунок 1.5. Спектральная зависимость коэффициента поглощения тонкой пленки перовскита MAPi, в сравнении со спектральными зависимостями коэффициентов

поглощения популярных в фотовольтаике материалов (аморфного кремния a-Si, GaAs, CIGS, CdTe, а также на вставке – кристаллического кремния c-Si) [45]

Анализ спектральной зависимости поглощения тонкой пленки перовскита MAPbI<sub>3</sub>, проведенный в работе [46], позволил оценить вклад экситонов и отличить его от собственного поглощения. Рисунок 1.6 демонстрирует экспериментально полученные данные спектральной зависимости поглощения тонких пленок перовскита, а также теоретически рассчитанную кривую поглощения согласно модели Эллиота [47]. Данная модель позволяет теоретически рассчитать энергию связи экситона по полученным экспериментальным данным спектральной зависимости поглощения полупроводникового материала.

Как видно из рисунка ниже (Рисунок 1.6), край поглощения перовскита, находящийся вблизи 1,6 эВ, имеет резкий обрыв, а также отличие от экспоненциального поведения кривой из-за экситонного поглощения. Авторами [46] было получено значение энергии связи экситонов, равное 13 мэВ, что вписывается в промежуток, указанный ранее. Также авторами в данной работе исследовались тонкие пленки перовскита, в котором в качестве галогена был выбран Br. Это привело к увеличению ширины запрещенной зоны перовскита и энергии связи экситона. Последнее позволило отчетливо увидеть пик экситонного поглощения на спектральной зависимости поглощения при комнатной температуре.

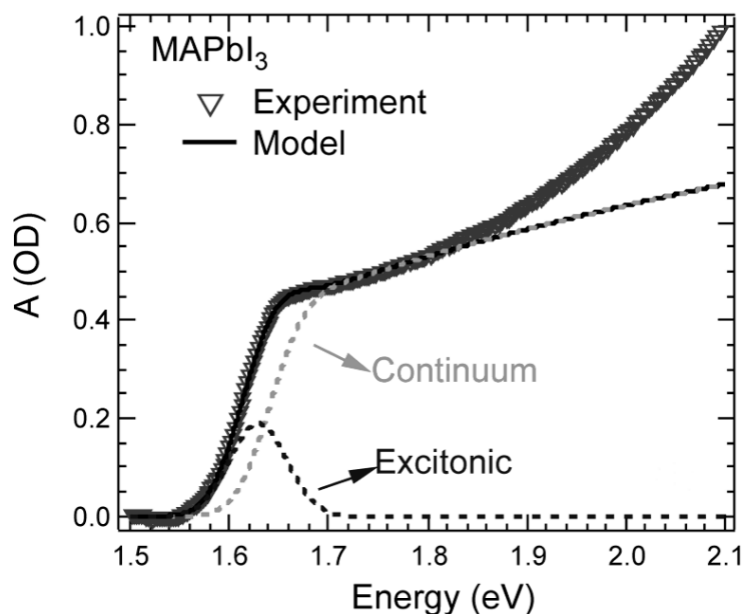


Рисунок 1.6. Спектральная зависимость поглощения тонкой пленки перовскита (экспериментальная и теоретическая кривые) [46]

Меньшая толщина фотоактивного слоя солнечных элементов имеет положительное влияние на транспорт носителей заряда в виде уменьшения возможной рекомбинации носителей заряда и, как следствие, повышения проводимости. В отличие от большинства материалов, применяемых в качестве фотоактивного слоя солнечных элементов, в гибридных металлоорганических перовскитах MAPI носители обоих типов обладают превосходными свойствами: длина диффузии достигает 5 мкм, а время жизни носителей заряда  $\sim 1$  мкс как в монокристалле, так и в поликристаллических пленках перовскита MAPI [13,48].

Использование полупроводниковых материалов в фотовольтаике должно быть оправдано фотоэлектрическими свойствами самого материала. Одним из важных параметров, показывающих, насколько эффективно происходит процесс фотогенерации носителей заряда, является фотопроводимость. Фотопроводимостью принято считать разницу в проводимости при освещении и в темноте. При фотовозбуждении не все сгенерированные носители заряда дают вклад в фотопроводимость. Поэтому спектральная зависимость фотопроводимости более эффективно позволяет описывать полупроводниковые материалы.

На данный момент существует множество работ, описывающих оптические свойства перовскитов MAPi – как поликристаллических тонких пленок, так и монокристаллов. Несмотря на прогресс, достигнутый в эффективности преобразования солнечной энергии элементами на основе перовскитов MAPi, и большое количество работ, посвященных исследованию перовскитов, физика электрических и фотоэлектрических явлений, происходящих в гибридных металлорганических перовскитах MAPi, остается неясной.

Как было отмечено ранее, солнечные элементы на основе гибридных перовскитов обладают высокой эффективностью. Это вызвано большим временем жизни, длиной диффузии носителей заряда. Как известно, дефекты кристаллической решетки играют большую роль во времени жизни носителей заряда. В гибридных перовскитах MAPi, как следует из содержания работы [29], отсутствуют глубокие состояния внутри запрещенной зоны, тогда как присутствуют лишь неглубокие (0,3 эВ) состояния от краев зон. Одна из причин таких состояний – это вакансии атомов иода I [49]. Поэтому время жизни носителей заряда достаточно велико, чтобы они смогли внести свой вклад в фотопроводимость. В то же время поликристаллическая структура материала перовскита MAPi подразумевает множественность границ поликристаллов, создающих свои состояния в запрещенной зоне. По мнению авторов [50] дефекты в перовскитах могут появиться на этапе создания материала. Причина этого кроется в органической молекуле катиона метиламина MA. Это приводит к созданию неглубоких состояний ловушек в запрещенной зоне. Примечательно, что по мнению авторов от данного типа дефектов можно избавиться температурным отжигом.

Величина фотопроводимости MAPi на порядки превосходит величину темновой проводимости в гибридных перовскитах. В работе [51] была исследована люксамперная характеристика перовскитов – зависимость фотопроводимости от интенсивности падающего света. Полученную зависимость авторы аппроксимировали степенной функцией, показатель степени которой может

указывать на тот или иной механизм рекомбинации носителей заряда. Люксамперные измерения показывают, что при низких интенсивностях падающего света в перовскитах преобладает мономолекулярная рекомбинация, в то время как при высоких интенсивностях преобладает бимолекулярная рекомбинация [51]. Это связано с тем, что при высоких интенсивностях падающего света высвобождаются носители заряда, находящиеся на состояниях ловушек в запрещенной зоне перовскита, и становится более вероятной электрон-дырочная рекомбинация.

Для описания рекомбинационных процессов, происходящих в перовскитах MAPI, обычно используют модель полупроводника с одним типом рекомбинационных центров с соответствующим уровнем энергии внутри запрещенной зоны [52], то есть простая модель Шокли-Рида, в которой не включены процессы рекомбинации при достаточно высоких темпах генерации носителей заряда. Это могут быть межзонная излучательная и безызлучательная рекомбинации, рекомбинация «зона – уровень дефекта», т. е. когда концентрация носителей заряда больше концентрации рекомбинационных центров. При этом положение уровня Ферми, как и основной тип носителей заряда, определяются также неоднозначно. Однозначно можно сказать, что уровень Ферми расположен достаточно глубоко от краев зон, так как в темноте величина проводимости достаточно мала, что свидетельствует о низкой концентрации носителей заряда. Можно предположить полную ионизацию доноров и акцепторов, а соответствующие им уровни энергии в запрещенной зоне не участвуют в рекомбинационных процессах [53]. Более того, в работе [52] авторы пришли к выводу, что тип основных носителей заряда в темноте и при освещении в гибридных металлоорганических перовскитах может отличаться. В темноте тип основных носителей определяется положением уровня Ферми относительно краев зон, тогда как при освещении основные носители определяются положением уровня энергии рекомбинационных центров относительно уровня Ферми.

Исследования рекомбинационных процессов, возможных в гибридных металлоорганических перовскитах, были проведены в работе [54]. Авторами было

заклучено, что в перовскитах маловероятны множественный захват носителей заряда либо прыжки по неглубоким состояниям ловушек, либо эффект Рашбы – непрямыe переходы между зонами вследствие спин-орбитального взаимодействия. В то же время в работе [55] авторы отмечают, что в перовскитах при атмосферном давлении фототок ограничен поверхностными токами, тогда как в вакууме ограничения вызваны глубокими состояниями ловушек. Таким образом, рекомбинация в перовскитах остается задачей, требующей исследований.

Несмотря на большой объем работ, посвященных исследованию различных свойств перовскитных материалов MAPbI<sub>3</sub> и структур на его основе, остаются мало изученными некоторые важные свойства. В частности, практически нет работ, посвященных исследованию температурной зависимости проводимости, фотопроводимости перовскитов. Также мало уделено внимания спектральной зависимости фотопроводимости в широких температурных диапазонах [56]. Имеющиеся в литературе данные указывают на вероятные изменения различных параметров гибридных перовскитов, включая фотопроводимость, в области фазового перехода при низких температурах  $T = 150 - 170$  К, так как в данной области температур происходит переход между тетрагональной и орторомбической фазами [57–60]. Характер и интерпретация приведенных в литературе у разных авторов температурных зависимостей фотопроводимости различны [56,57,61–63]. Поэтому одной из задач по изучению электрических и фотоэлектрических свойств перовскитов MAPbI<sub>3</sub> является проведение измерений температурных зависимостей проводимости и фотопроводимости перовскитов. Анализ данных температурных зависимостей приведет к пониманию электронных процессов, связанных с транспортом носителей заряда, их рекомбинацией, а также с состояниями дефектов внутри запрещенной зоны полупроводника.

Хотя перовскитные материалы показывают выдающиеся оптические, электрические и фотоэлектрические свойства, до сих пор отсутствует промышленное применение перовскитов. Помимо высоких показателей оптических, электрических и фотоэлектрических свойств полупроводниковые

материалы, используемые при создании солнечных элементов, лазеров, диодов, фотодетекторов и других оптоэлектронных структур, должны обладать стабильностью перед внешним воздействием. Поэтому другой важной задачей является исследование причин, вызывающих ухудшение свойств перовскитов, и повышение стабильности перовскитных материалов.

Существующая проблема, ограничивающая использование гибридных перовскитов MAPbI<sub>3</sub> в фотовольтаике, связана с изменением параметров материала при внешнем воздействии окружающей среды, таких как влажность, освещение, воздействие кислорода. В частности, воздействие влажности и кислорода приводит к деградации параметров структур перовскитов [64–66]. Авторы работы [64] объясняют это явление следующим образом. При освещении образца на границах зерен – микрокристаллов перовскита – образуются электростатические заряды, приводящие к усиленной кислородом деградации в сухом воздухе. Кроме того, авторы показывают, что захваченные на состояниях ловушек носители заряда также являются основной причиной деградации перовскита во влажной среде. В проведенной авторами симуляции при помощи метода неэмпирической молекулярной динамики (*ab initio* molecular dynamics – AIMD) в течение первых пикосекунд захваченные носители заряда приводят к нарушению порядка кристаллической решетки перовскита, что приводит к взаимодействию между кислородом или молекулами воды с ионами, образующими перовскит MAPbI<sub>3</sub>. Захваченные на состояниях ловушек электроны приводят к дегидрогенизации иона метиламмония CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, если присутствует влажная среда. В то же время захваченные носители заряда ослабляют связи Pb-I. В присутствии кислорода данные связи могут быть оборваны, и образуются оксиды с более крепкими связями – Pb-O. Авторы работы [65] проводили исследования влияния внешнего воздействия на параметры солнечного элемента с перовскитом MAPbI<sub>3</sub> в качестве фотоактивного слоя. В их работе показано, что деградация параметров солнечного элемента вызвана деградацией морфологических, оптических и электронных свойств перовскита. Авторы [65] также связывают деградацию с диффузией



кислорода и молекул воды из окружающей среды и последующим взаимодействием с компонентами  $\text{MAPbI}_3$ . Вода и кислород также приводят к декомпозиции перовскита.

Внешнее воздействие освещения также приводит к изменениям параметров перовскитов. При длительном освещении уменьшается эффективность преобразования солнечной энергии структурами на основе перовскитов. Дegradация параметров усиливается, если структура освещается во влажной атмосфере или в присутствии кислорода [64,67,68]. В частности, в работе [67] авторы обнаружили быструю диффузию кислорода в тонкие пленки перовскита при освещении светом. При этом, как показала симуляция, образуются супероксиды (радикал  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) в тех местах, в которых существуют вакансии атома иода I. При этом передача электрона между перовскитом и кислородом является энергетически выгодной. Авторы [67] также пришли к выводу, что большую стабильность перед воздействием света и воздуха проявляют те пленки перовскита, размер микрокристаллов в которых больше. В работе [68] авторы сообщают о том, что кислород выступает в роли катализатора при декомпозиции катиона метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  на составляющие – метиламин  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и молекулярный водород  $\text{H}_2$ . При продолжительном освещении пленок перовскита в безвоздушной среде ультрафиолетом или синим светом также происходит разложение катиона на составляющие.

В литературе также отмечено, что повышение температуры от комнатной до  $55\text{ }^\circ\text{C}$  также приводит к усилению деградации параметров структур [69]. Авторы предполагают, что повышение температуры усиливает внедрение в материал влаги и кислорода, приводящих к декомпозиции материала. В литературе можно встретить и противоречащие работам [64,67,68] результаты – авторы работы [70] показывают, что воздействие только освещения в бескислородной среде или только кислорода в темноте не приводят к деградации параметров перовскита. Однако, к деградации параметров солнечных элементов на основе перовскита приводит только совместное воздействие длительного освещения и атмосферы воздуха. При

освещении происходит окисление органической молекулы МА, в результате чего выделяется молекулярный иод. При продолжительном освещении в атмосфере воздуха авторы обнаружили схожесть полностью деградированного перовскита с  $\text{PbI}_2$ .

Существует также неоднозначность в точках зрения о фотоиндуцированных изменениях параметров структур на основе гибридных перовскитов [64,71,72] и, как следствие, о характере изменения дефектов. Авторы работы [71] отмечают, что в перовскитах носителями заряда могут быть как электроны, так и ионы, причем ионы могут мигрировать в приложенном электрическом поле и влиять на свойства самого материала. Поэтому авторы [71] указывают на сложность в разделении эффектов, вызванных фотоиндуцированным влиянием в случае без приложенного электрического поля, а также при приложенном поле. В работе [72] сообщается, что при освещении светом в запрещенной зоне перовскитов появляются метастабильные глубокие состояния ловушек, которые приводят к слабой деградации фототока. Также авторы указывают на то, что перовскиты могут самовосстанавливаться в темноте, либо вообще не подвергаться деградации, если температура образцов будет около  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . В работах [68,72] также было отмечено уменьшение интенсивности люминесценции перовскита в результате освещения. Авторы связывали данное изменение с увеличением плотности дефектов как центров безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Напротив, в работе [73] говорится об увеличении интенсивности люминесценции после длительного освещения из-за уменьшения концентрации дефектов. Авторы [74] утверждают, что концентрация дефектов не увеличивалась вследствие длительного освещения.

Исследования фотоиндуцированных изменений параметров MAPi в большинстве работ [75–78] проводились на структурах солнечных элементов на основе перовскита. Однако, выявление роли активного слоя в данном случае является сложной задачей. В гораздо меньшей степени было изучено фотоиндуцированное изменение параметров пленок перовскита, причем результаты исследований привели к различным точкам зрения. Поэтому была

поставлена задача проведения исследования влияния продолжительного освещения белым светом на проводимость и фотопроводимость гибридного металлоорганического перовскита. Данные параметры играют важную роль, так как определяют перспективы для использования материала в оптоэлектронике и фотовольтаике.

### **1.5 Выводы из литературного обзора и постановка задачи**

В данной главе рассмотрены основные физические свойства гибридных металлоорганических перовскитов. Высокие показатели эффективности данного материала в солнечных элементах объясняется множеством факторов. Прямозонный полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны 1.6 эВ, близкой к оптимальной для применения в фотовольтаике, привлекателен в качестве фотоактивного материала для фотоэлектрических преобразователей. Величина коэффициента поглощения перовскита MAPbI<sub>3</sub> на порядок превосходит соответствующую величину для кристаллического кремния. Резкий край поглощения MAPbI<sub>3</sub> и имеющиеся теоретические расчеты свидетельствуют о низкой концентрации дефектов, что, в свою очередь, приводит к большой величине времени жизни носителей заряда. Перовскитные материалы принято считать амбиполярными полупроводниками с высокой подвижностью носителей заряда. Это приводит к длине диффузии носителей заряда порядка 1 мкм.

Большинство существующих работ, посвященных перовскитам MAPbI<sub>3</sub>, направлены на создание структур и исследования параметров солнечных элементов. Существующие литературные данные не в полной мере описывают свойства гибридных металлоорганических перовскитов. Фотопроводимость, характеризующая фотоэлектрические свойства полупроводниковых материалов, исследована в меньшей степени. В частности, не описаны температурные зависимости фотопроводимости в широких температурных диапазонах, особенно вблизи фазового перехода между тетрагональной и орторомбической фазами. К

тому же представляет интерес сравнение свойств перовскитов MAPi с различной конфигурацией контактов (планарной и сэндвич).

Несмотря на высокие показатели эффективности солнечных элементов на основе гибридных перовскитов MAPi, существуют ограничения в их применимости в промышленном производстве. В первую очередь это связано со стабильностью параметров перовскитного материала. Внешнее воздействие влажности, освещения и кислорода приводят к изменению как электрофизических, так и структурных свойств материала вплоть до разложения на компоненты. Исследование влияния данных факторов на фотоэлектрические параметры перовскита остается важной задачей в настоящее время.

В связи с этим в работе были поставлены следующие задачи:

1. Проведение исследований 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. Сравнение спектральных зависимостей фотопроводимости тонких пленок перовскита в планарной и сэндвич конфигурациях контактов.
3. Изучение влияния предварительного длительного освещения на проводимость и спектральную зависимость фотопроводимости перовскита.
4. Исследование влияния воздушной среды на проводимость, спектральную зависимость фотопроводимости тонких пленок перовскита.
5. Исследование влияния температуры отжига на проводимость и спектральную зависимость фотопроводимости тонких пленок перовскита.
6. Возможность создания фотодетектора на основе перовскита при доступных условиях. Сравнение полученных параметров фотодетектора с таковыми из литературных данных.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

### 2.1 Методы структурного и оптического анализа

Для структурного анализа исследуемых образцов было выбрано несколько методик. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе ZEISS Gemini SEM 300 и атомно-силовой микроскопии (АСМ) были получены изображения поверхности пленок перовскита. Кристаллическая структура получаемых образцов была исследована при помощи рентгеноструктурного (рентгенофазового) анализа (РФА или XRD – X-ray diffraction, дифракция рентгеновских лучей) с использованием дифрактометра Rigaku D/Max 2200 Powder X-ray Diffractometer ( $\text{Cu K}\alpha$  1.54 Å). Для этого полученный перовскит дробился в порошок в ступке, а затем исследовался в установке для РФА. Исследования проводились как при комнатной температуре, при которой перовскит находится в тетрагональной фазе, так и при повышенной температуре, при которой перовскит находится в кубической фазе.

Комбинационное рассеяние света (КРС) применялось для детектирования изменений в структуре перовскита в результате воздействия длительного освещения белым светом. При этом мощность лазерного излучения подбиралась таким образом, чтобы не вызывать структурных изменений в тонких пленках перовскитов. Также были сняты спектральные зависимости фотолюминесценции, получаемые в широком температурном диапазоне. При этом использовался гелиевый криостат, позволяющий охлаждать образец до температур ниже 70 К. Лазерное излучение, при котором осуществлялось возбуждение перовскитов, имело длину волны 532 нм.

### 2.2 Описание экспериментальной установки

Для проведения оптических, электрических, фотоэлектрических и температурных измерений образцы помещались в оптический криостат заливного

типа, с помощью которого возможно проведение измерений в достаточно широком интервале температур – от 100 до 480 К. Для проведения измерений в криостате мог создаваться вакуум с остаточным давлением  $10^{-3}$  Па. Возможность варьирования рабочей температуры осуществлялась благодаря жидкому азоту и нагревательному элементу в криостате.

Удельная темновая проводимость ( $\sigma_d$ ) и удельная фотопроводимость ( $\Delta\sigma_{ph}$ ) – разница между удельной проводимостью при освещении и удельной темновой проводимостью – рассчитывались соответственно по формулам:

$$\sigma_d = \frac{I_d \cdot L}{S \cdot U} \quad (2.1)$$

и

$$\Delta\sigma_{ph} = \frac{(I_{ph} - I_d) \cdot L}{S \cdot U} \quad (2.2)$$

где  $I_{ph}$ ,  $I_d$  – ток через образец при освещении и в темноте, соответственно,  $L$  – расстояние между контактами,  $S$  – площадь поперечного сечения контактов,  $U$  – напряжение на образце.

Фотоэлектрические измерения проводились на экспериментальной установке, схематическое изображение которой приведено на рисунке ниже (Рисунок 2.1). Образец помещается в криостат 1, который подключен к пикоамперметру с источником питания 2 (Keithley 487) и источнику питания 3 для нагревательного элемента в криостате. Свет от галогенной лампы накаливания 9 проходит через монохроматор 7 (Lot Oriel 1/8 m Monochromator model 7400) и попадает на полупрозрачное зеркало 6, установленное под углом  $45^\circ$  по отношению к оптической оси, что позволяет учитывать интенсивность падающего на образец света. Между лампой и монохроматором возможна установка дополнительных светофильтров 8, позволяющих эффективнее использовать вариацию интенсивности света лампы, к примеру, для получения большего количества экспериментальных точек при снятии люксамперных характеристик. Половина интенсивности света при этом попадает на фотоприемник 5 (Hamamatsu K1713-09), сигнал с которого поступает на мультиметр 4 (ТТІ 1906 Computing Multimeter).

Остальная часть интенсивности попадает на образец в криостате сквозь оптическое окно. Лампа накаливания имеет блок управления 10 (Lot Oriel ARC Lamp Power Supply model 69931), подключенный к компьютеру 11. Приборы подключены к компьютеру 11 для управления в автоматизированных измерениях.

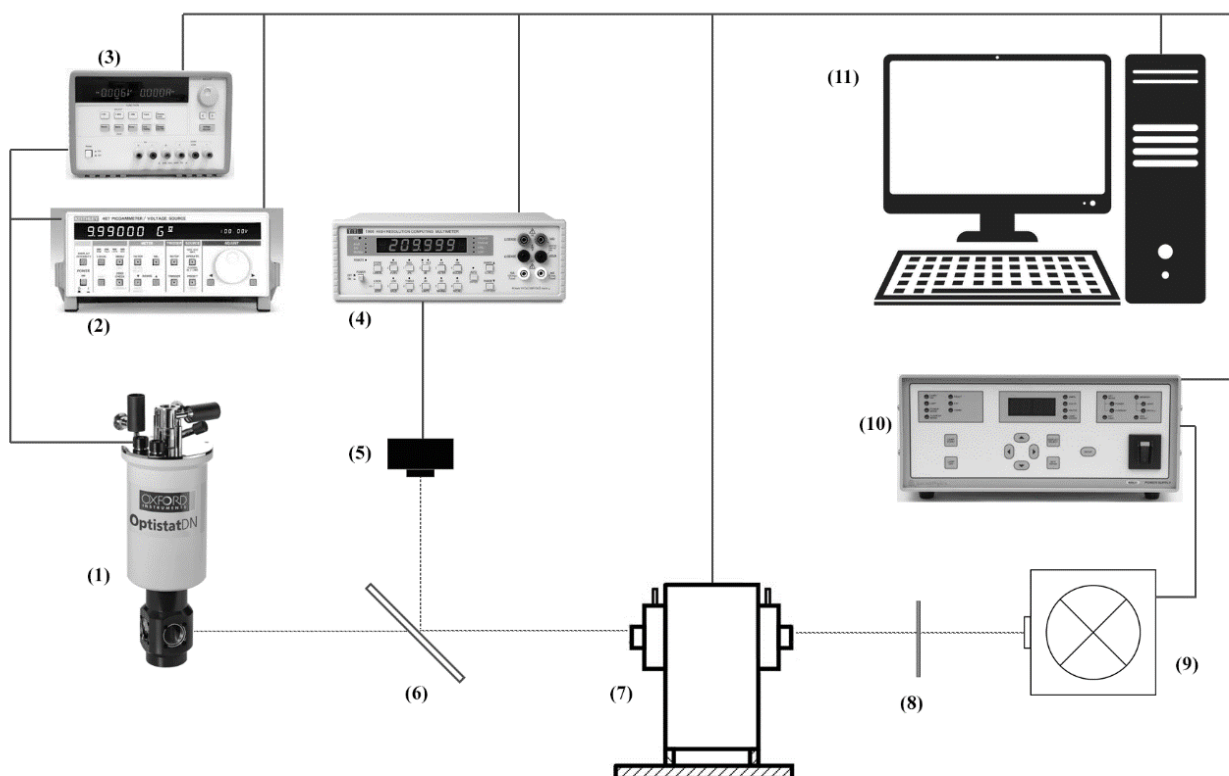


Рисунок 2.1. Схема экспериментальной установки: 1 – оптический криостат с образцом; 2 – пикоамперметр с источником питания; 3 – источник питания для нагревательного элемента в криостате; 4 – мультиметр; 5 – фотодетектор; 6 – делительная пластинка; 7 – монохроматор; 8 – светофильтр; 9 – галогенная лампа накаливания; 10 – блок управления лампой накаливания; 11 – компьютер

### 2.3 Метод постоянного фототока

Как известно из курса физики кристаллических полупроводников, электрон-дырочная пара рождается при возбуждении светом с энергией квантов больше ширины запрещенной зоны. В случае неупорядоченных полупроводников вблизи краев валентной и запрещенной зон появляются так называемые хвосты зон, характеризующиеся распределением плотности состояний. При этом возможно создание неравновесных носителей заряда при возбуждении светом с энергией

квантов, меньше ширины запрещенной зоны. Анализ спектральной зависимости коэффициента поглощения света в неупорядоченных полупроводниках в области края поглощения позволяет оценить плотность состояний вблизи краев зон.

Обычно для измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$  используются оптические методы на основе измерений пропускания  $T$  и коэффициента отражения  $R$  падающего света. Данные методы позволяют получить значение коэффициента поглощения тонких пленок  $\alpha$  не меньше  $10^2 \text{ см}^{-1}$ , что накладывает ограничения на использование данных методов при исследовании оптических характеристик тонких пленок. Поэтому требуются косвенные методы, которые позволяют исследовать поглощение света, в котором участвуют оптические переходы, связанные с состоянием в щели подвижности – аналогом запрещенной зоны – неупорядоченных полупроводников. Одним из таких методов является метод постоянного фототока. Метод постоянного фототока [79] (Constant Photocurrent Method – CPM) как раз позволяет измерить коэффициент поглощения тонких пленок полупроводников в диапазоне  $10^{-1} - 10^3 \text{ см}^{-1}$ .

В работе метод постоянного фототока является одним из основных, поэтому рассмотрим его теорию более подробно. Если предположить, что в материале с одним видом носителей заряда существует стационарный фототок  $I_{\text{ph}}$ , то он может быть выражен так:

$$I_{\text{ph}} = eN(1 - R)(1 - \exp(-\alpha d))\eta\mu\tau F \quad (2.3)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $N$  – поток фотонов,  $R$  – это коэффициент отражения,  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $d$  – толщина образца,  $\eta$  – квантовый выход,  $\mu$  и  $\tau$  – подвижность и время жизни носителей заряда соответственно,  $F$  – приложенное электрическое поле.

Выражение  $N(1 - R)(1 - \exp(-\alpha d))$  отражает число поглощенных квантов света в единицу времени. При энергиях квантов света в области  $h\nu < E_g$  выполняется условие слабого поглощения:  $\alpha d \ll 1$ . В таком случае выражение для стационарного фототока примет вид:

$$I_{\text{ph}} = eN(1 - R)\alpha d\eta\mu\tau F \quad (2.4)$$



При выполнении условия слабого поглощения коэффициент отражения  $R$  можно представить в виде произведения двух функций, зависящих от энергии квантов света  $h\nu$ . Первая функция слабо зависит от  $h\nu$  и включает в себя закон дисперсии показателя преломления в области  $h\nu < E_g$ . Эту функцию можно рассматривать как константу. Вторая функция содержит периодически зависящую от  $h\nu$  компоненту. Процедуры сглаживания позволяют устранять влияние этой компоненты. Подвижность носителей заряда  $\mu$  зависит от типа переноса. Предполагается, что в исследуемом спектральном диапазоне тип переноса носителей заряда не изменяется, поэтому их подвижность также будет постоянной. Изменение  $\eta$  во всем исследуемом спектральном диапазоне не превосходит 2, тогда как коэффициент поглощения изменяется на 2-5 порядков. Поэтому параметр  $\eta$  также можно принять за постоянную величину.

Время жизни носителей заряда  $\tau$  может быть постоянным в том случае, если при любой энергии кванта света заполнение центров рекомбинации носителей заряда в запрещенной зоне (щели подвижности) будет постоянным, то есть квазиуровень Ферми не изменяет своего положения. При наличии одного типа носителей заряда и одного типа центров рекомбинации квазиуровень Ферми будет стабилизирован при поддержании фототока постоянным. Тогда может быть записано выражение для коэффициента поглощения, полученного методом постоянного фототока  $\alpha_{CPM}$ :

$$\alpha_{CPM} = \frac{const}{N(h\nu)|_{I_{ph}=const}} \quad (2.5)$$

В данном выражении  $N(h\nu)$  – необходимый для поддержания фототока на постоянном уровне поток квантов света с энергией  $h\nu$ . Важно отметить, что метод постоянного фототока способен регистрировать только поглощение, приводящее к возникновению фототока.

## 2.4 Методика исследований кинетики нарастания и спада проводимости и фотопроводимости

Одними из ключевых параметров работы фотоприемника являются скорости нарастания и спада фотопроводимости. Для исследования этих характеристик использовалась установка, схематическое изображение которой представлено на рисунке ниже (Рисунок 2.2). Образец фоторезистора (1) был подключен в цепь с резистором с сопротивлением 1 Ом (2), напряжение с которого измерялось осциллографом LeCroy waveRunner 62Xi-A (3). Цепь была подключена к источнику постоянного напряжения (4). При этом образец освещался светом с длиной волны 650 нм импульсного лазера мощностью 20 мВт (5). Длительность импульсов лазерного освещения была равна 0,5 мс (времена нарастания и спада не больше 2 нс) при частоте повторений 1 кГц.

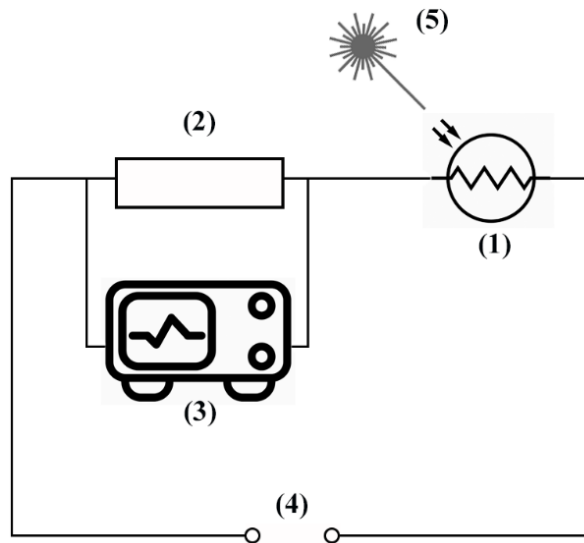


Рисунок 2.2. Схема установки для изучения кинетики нарастания и спада фотопроводимости

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПЕРОВСКИТОВ

### 3.1 Исследуемые образцы

Среди всех существующих на данный момент времени способов получения перовскитов  $\text{MAPbI}_3$  был выбран одноступенчатый метод как наиболее доступный и простой в применении. В настоящей работе исследованы тонкие пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , осажденные на стеклянную подложку одноступенчатым методом. Раствор для получения пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  был изготовлен смешиванием метиламмония иодида  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (MAI) и иодида свинца  $\text{PbI}_2$  в мольном соотношении 1:1 в безводном растворе диметилформаида (DMF) (подробнее см. [80]). Заметим, что согласно [81] одноступенчатый метод получения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  при мольном отношении  $\text{PbI}_2$  к MAI более 0.5, приводит к формированию материала с проводимостью n-типа. После смешивания раствор осаждался на стеклянную подложку с последующим центрифугированием для формирования равномерного по толщине слоя 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 °C на непродолжительное время (5 минут), в результате чего происходит испарение растворителя и кристаллизация перовскитной пленки. Обычно все процедуры по изготовлению пленок проходят в инертной атмосфере аргона, чтобы минимизировать влияние окружающей среды. Для проведения некоторых измерений (например, РФА) перовскит осаждался в виде капли на стеклянную подложку с последующим высыханием в сушильном шкафу при 100 °C в течение более продолжительного времени в виду большей толщины. 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.

Измерения толщины полученных образцов проводились интерференционным методом с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Полученная толщина пленок находится в пределах 300-400 нм. Как было отмечено ранее в виду большого коэффициента поглощения перовскитов данная толщина пленок является оптимальной для эффективного поглощения света.

Для проведения исследований методом рентгенофазового анализа полученный перовскит был доведен до состояния порошка. Спектры рассеяния, полученные после проведения РФА при комнатной температуре, представлены на рисунке ниже (Рисунок 3.1). Положения пиков на спектре соответствуют структуре перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в тетрагональной фазе. Такой же анализ, проведенный при повышенной температуре, показал кубическую фазу перовскита.

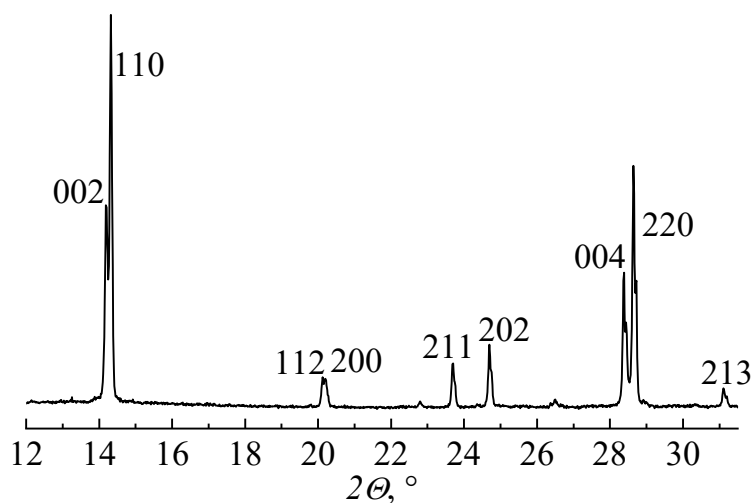


Рисунок 3.1. Спектры РФА образцов перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) одного из исследованных образцов перовскита представлены на рисунке ниже (Рисунок 3.2). Как можно видеть из рисунка, исследованный образец имеет микрокристаллическую структуру. Заметим, что размеры микрокристаллов находятся в диапазоне от 100 нм до нескольких микрометров, причем микрокристаллы равномерно распределены по всей площади поверхности образца.

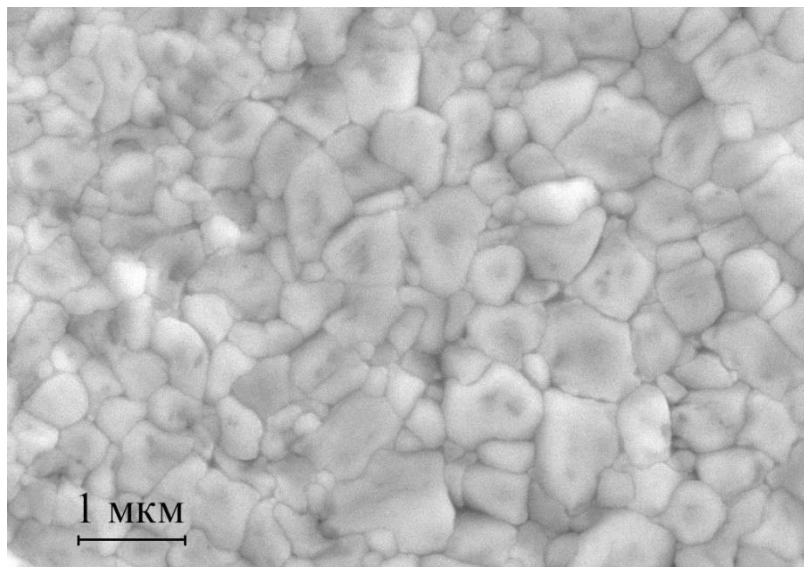


Рисунок 3.2. Снимок поверхности исследованного образца  $\text{MAPbI}_3$ , полученный при помощи СЭМ

Результаты атомно-силовой микроскопии представлены на рисунке ниже (Рисунок 3.3). Снимок поверхности, полученный при помощи АСМ, также подтверждает результаты СЭМ: тонкие пленки перовскита имеют микрокристаллическую структуру с размером гранул микрокристаллов от 100 нм до нескольких микрометров.

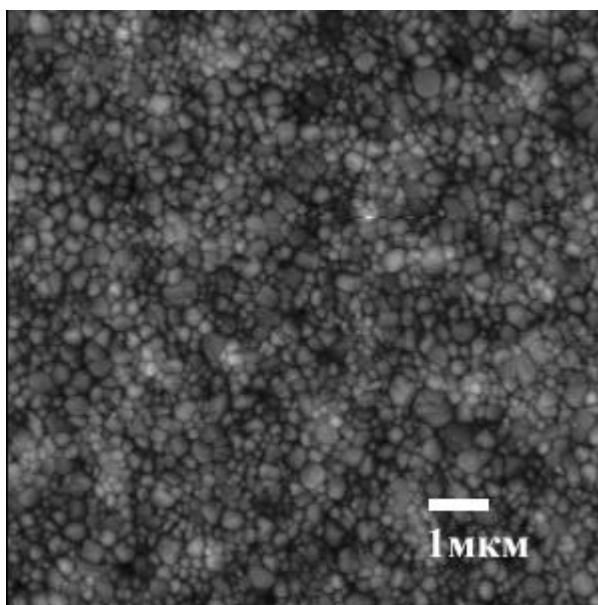


Рисунок 3.3. Снимок поверхности исследованного образца  $\text{MAPbI}_3$ , полученный при помощи АСМ

Сравнивая результаты исследования поверхности, полученные с помощью СЭМ и АСМ, можно прийти к выводу, что оба метода предоставляют одинаково точную информацию о структуре полученных образцов. Понятно, что область сканирования ограничена, однако можно заметить, что размеры нанокристаллов в пленке, исследуемой с помощью АСМ, меньше, чем в образце, исследованном при помощи СЭМ. Вообще говоря, размер микрокристаллов может быть изменен в зависимости от антисольвента [25,82] и других условий изготовления перовскита, а также выбора материала подложки [83]. Однако, данный вопрос выходит за рамки поставленных задач и не решался в ходе исследований.

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.

### **3.2 Электрические и фотоэлектрические свойства тонких пленок гибридного перовскита MAPbI<sub>3</sub> в планарной конфигурации контактов**

Для измерения темновой проводимости  $\sigma_d$  и фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph} = (\sigma_{ph} - \sigma_d)$ , (где  $\sigma_{ph}$  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. Такая вариация в первую очередь была вызвана тем фактом, что при термическом испарении металл, осаждаясь на поверхность пленки перовскита, может нагревать её. Как известно, при высоких температурах может происходить декомпозиция перовскитов MAPbI<sub>3</sub> с образованием фазы PbI<sub>2</sub>. Поэтому были предприняты попытки по уменьшению влияния процесса нанесения контактов на свойства перовскита, а именно предварительно на стеклянную подложку наносились контакты, после чего формировался слой перовскита. Однако, как показал опыт, это не повлияло на электрические и фотоэлектрические свойства исследуемого материала. Поэтому в

дальнейшем использовались в основном контакты, нанесенные поверх пленки 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  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  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  $\Delta\sigma_{\text{ph}}$  показывает резкий экспоненциальный рост в области края поглощения (1,5–1,6 эВ), что обычно свойственно монокристаллическим полупроводникам. На рисунке ниже (Рисунок 3.4) показана измеренная нами спектральная зависимость фотопроводимости перовскита, нормированная на число падающих квантов света  $N$ . Измерения фотопроводимости проводились при поданном на образец напряжении 1 В и при комнатной температуре.

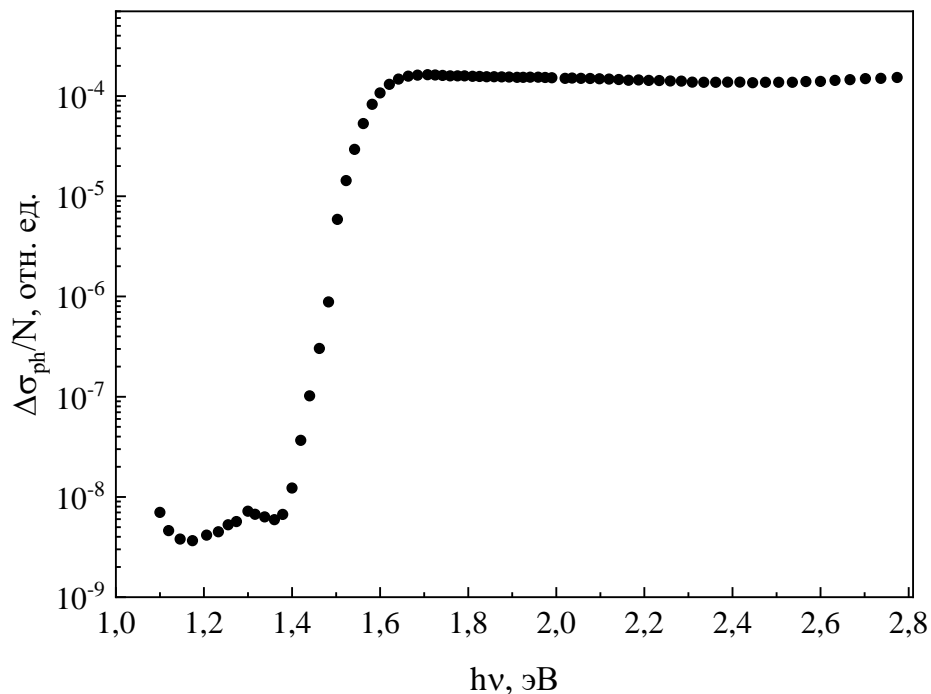


Рисунок 3.4. Спектральная зависимость фотопроводимости пленки перовскита

Как можно заметить из рисунка, 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). На спектрах фотопроводимости пленок перовскитов может наблюдаться небольшой максимум при энергиях квантов света  $\approx 1,6$  эВ. Этот максимум может быть связан с экситонным поглощением в гибридных металлоорганических перовскитах, которое также наблюдалось авторами в работе [84]. Отсутствие экситонного пика на спектральной зависимости фотопроводимости может означать, что вклад экситонного поглощения в фотопроводимость отсутствует либо незначителен. Однако при этом экситонное поглощение света может проявляться на спектрах оптического поглощения либо пропускания света. Также можно отметить, как было сказано во введении, энергия связи экситонов сравнима или меньше энергии, соответствующей комнатной температуре, т.е. происходит развал экситонов. Однако, авторы [57] связывают появление пика на спектре с непрямозонной природой пленки перовскита.

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 [85]. Теоретические расчеты показывают наличие ещё одного края поглощения вблизи М-точки k-пространства в перовскитах [86]. 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.

Метод постоянного фототока позволил получить спектральную зависимость коэффициента поглощения  $\alpha_{\text{СРМ}}$ , нормированного на значение при 1,8 эВ. Данная зависимость представлена на рисунке ниже (Рисунок 3.5) – кривая 1. Также для сравнения на данном рисунке представлена спектральная зависимость фотопроводимости, нормированная на значение при 1,8 эВ (кривая 2). Полученная форма спектральной зависимости  $\alpha_{\text{СРМ}}(h\nu)$  характерна для гибридных металлоорганических перовскитов MAPI. Как можно заметить из рисунка, поведение двух зависимостей во многом совпадает: зависимость  $\alpha_{\text{СРМ}}(h\nu)$  имеет такой же край поглощения, что и спектральная зависимость фотопроводимости, также наблюдается экспоненциальный участок в диапазоне энергий квантов 1,4 – 1,6 эВ. Однако, в случае спектра  $\alpha_{\text{СРМ}}$  данный участок имеет больший наклон. Параметр Урбаха, рассчитанный для зависимости  $\alpha_{\text{СРМ}}(h\nu)$ , составляет 24 мэВ, что входит в отмеченный выше диапазон.

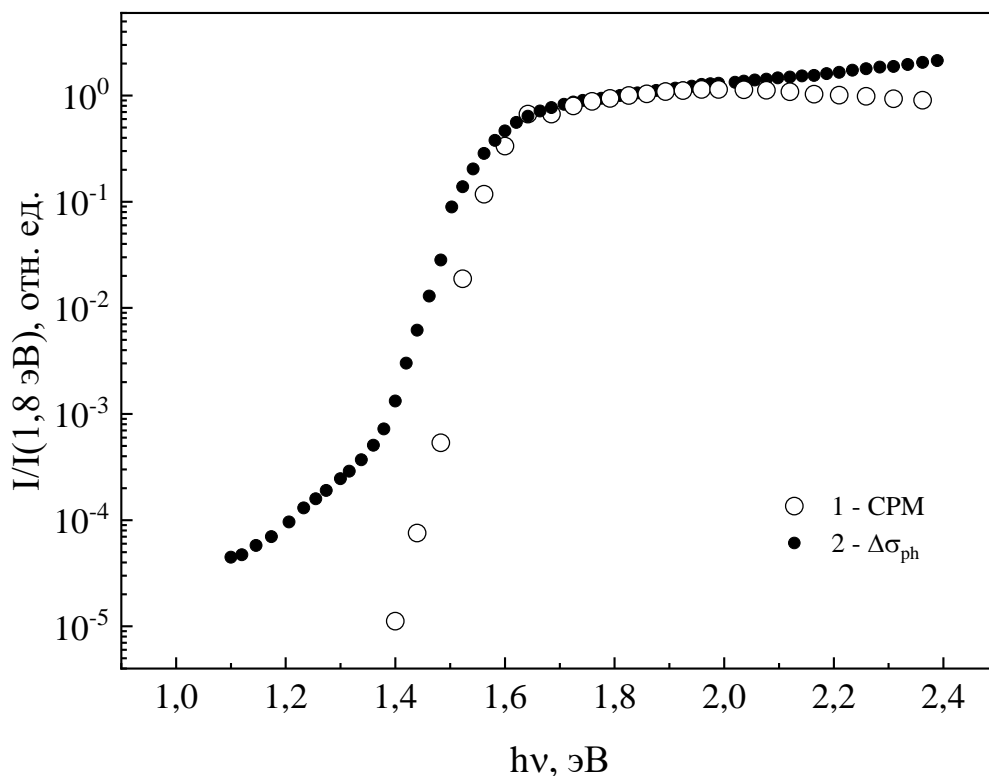


Рисунок 3.5. Спектральные зависимости коэффициента поглощения, полученного методом постоянного фототока (кривая 1) и фотопроводимости (кривая 2), нормированные на соответствующие значения при 1,8 эВ

К недостатку метода постоянного фототока можно отнести условие слабого поглощения и ограниченность в применимости в виду ограничений по интенсивности на лампе накаливания. Так как фотопроводимость перовскита при энергиях квантов света больше ширины запрещенной зоны значительно превышают величину фотопроводимости при меньших энергиях квантов, то для поддержания постоянного значения фототока требуется большой запас интенсивности падающего света. В качестве компромисса в данном вопросе приходится урезать спектральный диапазон, что делает данный метод менее информативным по сравнению с получением обычной спектральной зависимости фотопроводимости.

В ходе проводимых исследований наблюдались особенности в поведении фотопроводимости некоторых перовскитных образцов. Данная особенность проявляется в образовании пика на спектральной зависимости фотопроводимости вблизи края поглощения. Рисунок 3.6 демонстрирует данную зависимость. Как

можно видеть из рисунка, вблизи края поглощения имеется небольшой пик с положением максимума около 1,5 эВ. Данный пик может соответствовать экситонному, так как ранее говорилось, что в материалах перовскита могут рождаться экситоны при поглощении света с определенной энергией кванта.

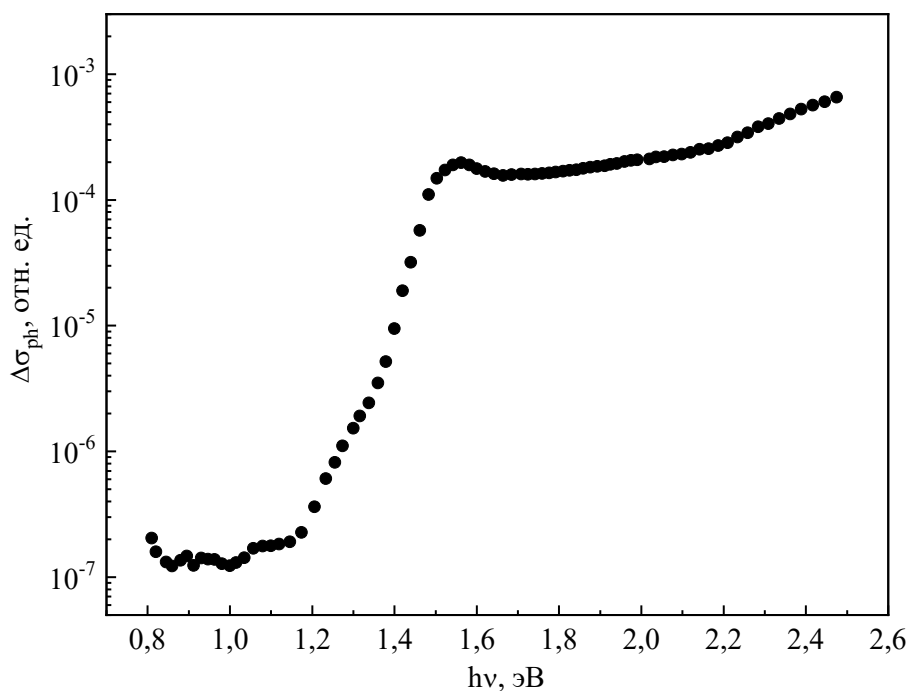


Рисунок 3.6. Спектральная зависимость фотопроводимости перовскита MAPi с особенностью вблизи края поглощения

Как было отмечено в литературном обзоре, энергия связи экситонов в перовскитах MAPi достаточно мала и сравнима с тепловой энергией при комнатной температуре. Таким образом наличие экситонов в перовскитах трудно обнаружить на спектральных зависимостях фотопроводимости. Однако, как мы видим из рисунка, пик вблизи края поглощения как раз таки намекает на вклад экситонного поглощения в фотопроводимость, в результате чего наблюдается соответствующее увеличение фотопроводимости. Спектральная зависимость коэффициента поглощения, полученного методом постоянного фототока, также демонстрирует наличие небольшого пика вблизи края поглощения. На рисунке ниже (Рисунок 3.7) для сравнения представлены две спектральные зависимости: фотопроводимости и коэффициента поглощения, нормированные на значение при 1,8 эВ.

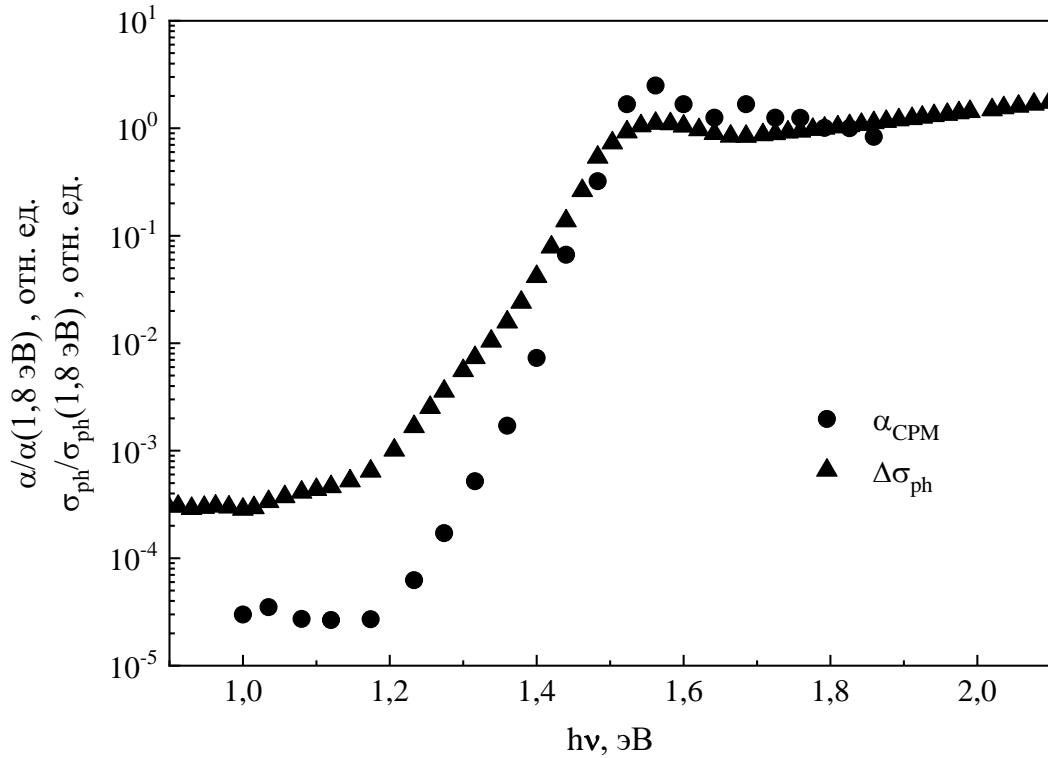


Рисунок 3.7. Спектральные зависимости коэффициента поглощения и фотопроводимости, нормированные на величину при 1,8 эВ, с особенностью вблизи края поглощения

Наличие пика вблизи 1,55 эВ на спектральной зависимости коэффициента поглощения оправдывает попытку применения для аппроксимации данной зависимости модели Эллиота для определения величины энергии связи экситонов и ширины запрещенной зоны. В рамках модели коэффициент поглощения  $\alpha(\hbar\omega)$  может быть оценен исходя из формулы:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{A_0}{2\pi^2 R_y a_0^3} \left\{ \frac{4 * \gamma}{\left(\frac{\hbar\omega - E_g}{E_b} + 1\right)^2 + \gamma^2} + \frac{A_1}{\hbar\omega} \right. \\ \left. * \frac{\theta(\hbar\omega - E_g)}{1 - e^{-2\pi \sqrt{\frac{E_b}{\hbar\omega - E_g}}}} \right\} \quad (3.1)$$

где  $E_b$  – энергия связи экситонов,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $\theta(\hbar\omega - E_g)$  – функция Хевисайда,  $R_y$  – энергия Ридберга (13,6 эВ),  $\gamma$  – ширина пика в функции Лоренца (описывает вклад экситонного поглощения),  $A_0$  и  $A_1$  – амплитуды

экситонного пика и функции Хевисайда соответственно,  $a_0$  – боровский радиус экситона.

Для аппроксимации экспериментальных данных использовалось ПО Wolfram Mathematica. Варьировались параметры:  $\gamma$  – в пределах от 0 до 1, ширина запрещенной зоны  $E_g$  – от 1,5 до 1,7 эВ, величина энергии связи экситонов  $E_b$  от 0 до 1 эВ. В виду того, что величина пика на спектральной зависимости коэффициента поглощения достаточно мала, то полученные результаты аппроксимации носят примерный характер. Рисунок 3.8 демонстрирует результат аппроксимации.

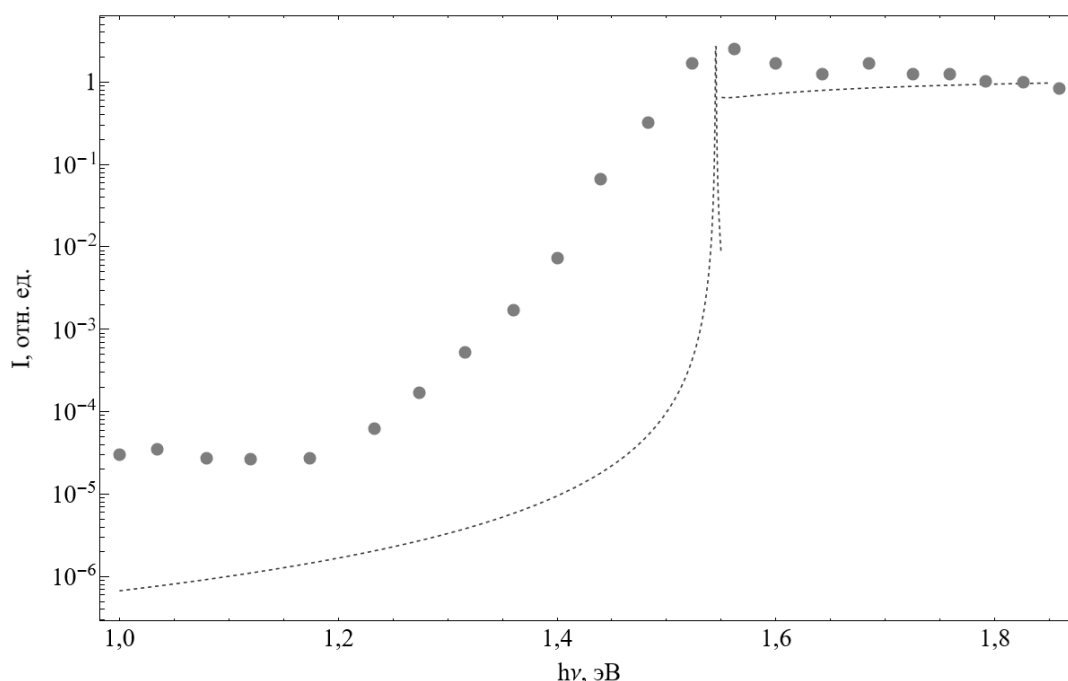


Рисунок 3.8. Аппроксимация экспериментальной кривой (синие точки) коэффициента поглощения моделью Эллиота (красный пунктир)

Как видно из рисунка выше (Рисунок 3.8), аппроксимация не точна. В модели Эллиота функция, отвечающая за экситонный пик, демонстрирует куда более острый пик, чем виден на экспериментальной зависимости. Такое различие может быть объяснено тем, что поглощение света в исследуемом образце может осуществляться не только за счет экситонов и межзонных переходов, но и в виду неупорядоченной структуры самого материала – поглощение с участием хвостов зон. Последнее приводит к тому, что спектральная зависимость коэффициента

поглощения вблизи края поглощения имеет сравнительно более пологий наклон, нежели теоретическая кривая.

Измерения фотопроводимости также позволяют пролить свет на механизмы рекомбинации носителей заряда. Люксамперная характеристика, основанная на измерении фотопроводимости в зависимости от интенсивности падающего света, позволяет охарактеризовать типы рекомбинационных процессов. На рисунке ниже (Рисунок 3.9) показаны спектральные зависимости фотопроводимости перовскита, полученные при различных интенсивностях падающего света (на легенде указан сигнал с фотодетектора). В данном случае 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). Сигнал с фотодетектора пропорционален интенсивности падающего света, поэтому опираясь на данные показания, интенсивность падающего света варьировалась с пятикратным увеличением относительно предыдущего значения интенсивности.

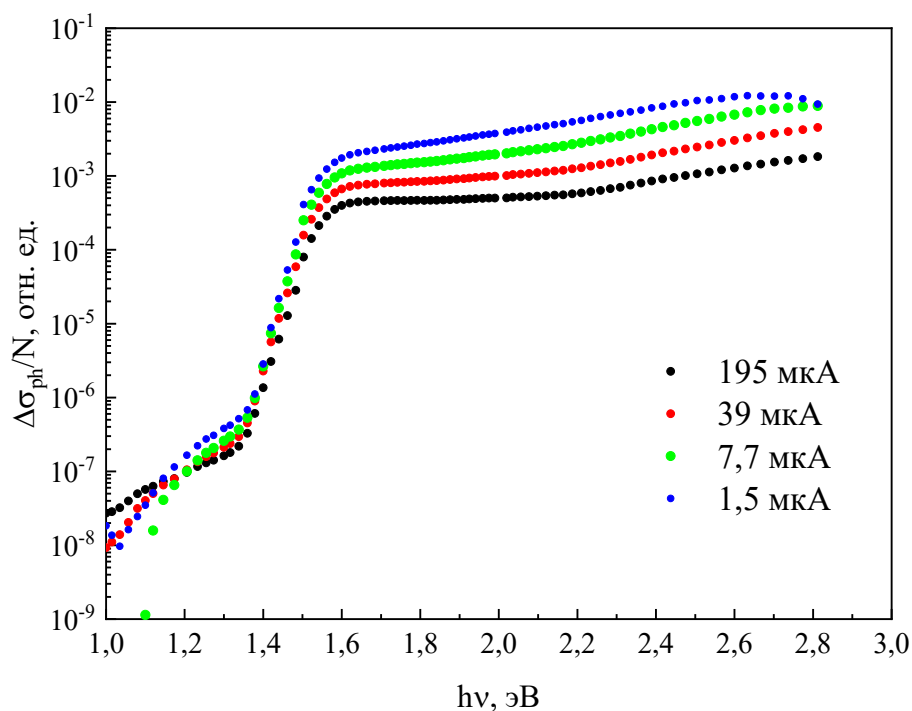


Рисунок 3.9. Спектральные зависимости фотопроводимости перовскита при различных интенсивностях падающего света

Как можно видеть из рисунка выше (Рисунок 3.9), 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), результаты которых представлены на рисунке ниже (Рисунок 3.10), 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. Тем более что имеющиеся в литературных данных сведения указывают на сильную зависимость фототока перовскита от интенсивности рекомбинационных процессов.

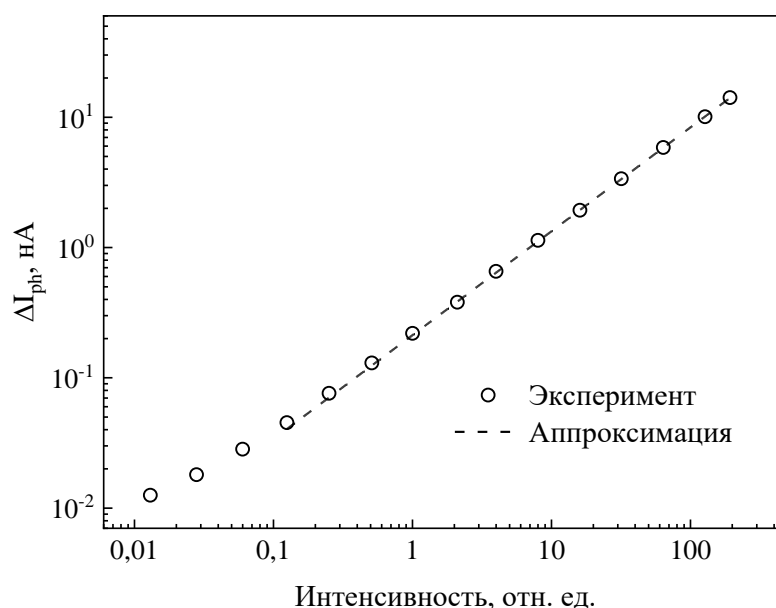


Рисунок 3.10. Люксамперная характеристика перовскита с планарной конфигурацией контактов

Анализ температурных зависимостей темновой проводимости перовскита важен для понимания электронных процессов, происходящих в перовскитах. На рисунке ниже (Рисунок 3.11) представлена температурная зависимость темновой проводимости  $\sigma$  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.

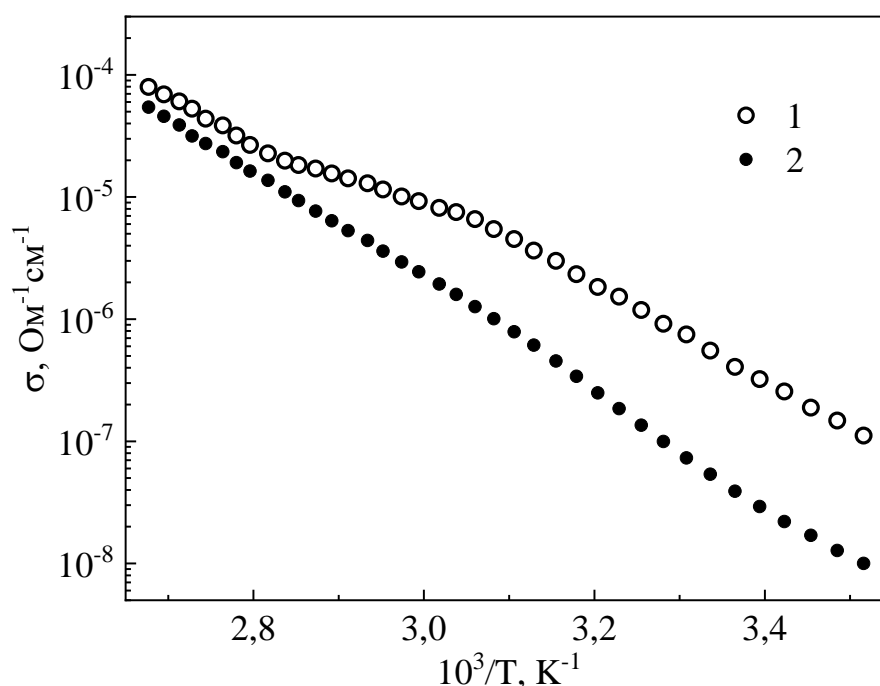


Рисунок 3.11. Температурные зависимости проводимости перовскита  $\text{MAPbI}_3$ , полученные при увеличении (1) и при понижении температуры (2)

Как видно из рисунка, характер температурных зависимостей проводимости, соответствующих кривым 1 и 2, отличается. Температурный отжиг приводит к уменьшению величины проводимости при комнатной температуре. Мы предполагаем, что при температурах выше  $70^\circ\text{C}$  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. Если предположить, что в большинстве неупорядоченных микрокристаллических полупроводников с малой плотностью состояний в запрещенной зоне транспорт носителей заряда в тонких пленках  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в исследованном температурном диапазоне осуществляется либо переносом по зоне с многократным захватом на уровни прилипания [87], либо переносом через энергетические барьеры между микрокристаллами [88], и транспорт носителей заряда имеет активационный характер с энергией активации, то энергия активации значительно меньше полученной нами величины. В частности, в работе [88] было получено, что определяемая переносом через барьеры микрокристаллов перовскита энергия активации подвижности равна 60-70 мэВ. Заметим также, что наше предположение о том, что измеренная энергия активации  $E_A = 0,6$  эВ определяется положением уровня Ферми, согласуется с результатами работы [81]. В работе для материала, полученного, как и в нашем случае, при объемном отношении  $\text{PbI}_2$  к  $\text{MAI}$ , равному 1:1, уровень Ферми отстоит от дна зоны проводимости на энергетическом расстоянии, равном 0,65 эВ.

В то же время можно встретить в литературе факты, свидетельствующие о преобладающем механизме транспорта носителей заряда – прыжковой проводимости, подчиняющейся закону Мотта, в тетрагональной фазе перовскита [38] (Формула (1.6)).

В таком случае зависимость натурального логарифма нормированной удельной проводимости  $\ln(\sigma)$  от  $(1/T)^{0,25}$  должна носить линейный характер. На рисунке ниже (Рисунок 3.12) показана соответствующая зависимость. Экспериментальная зависимость 1 была аппроксимирована в программе Origin 9

линейной зависимостью, график которой представлен на рисунке кривой 2. Такая хорошая аппроксимация может указывать на то, что данный механизм транспорта (прыжки с переменной длиной) также может присутствовать в тонких пленках перовскитов в случае планарной конфигурации контактов.

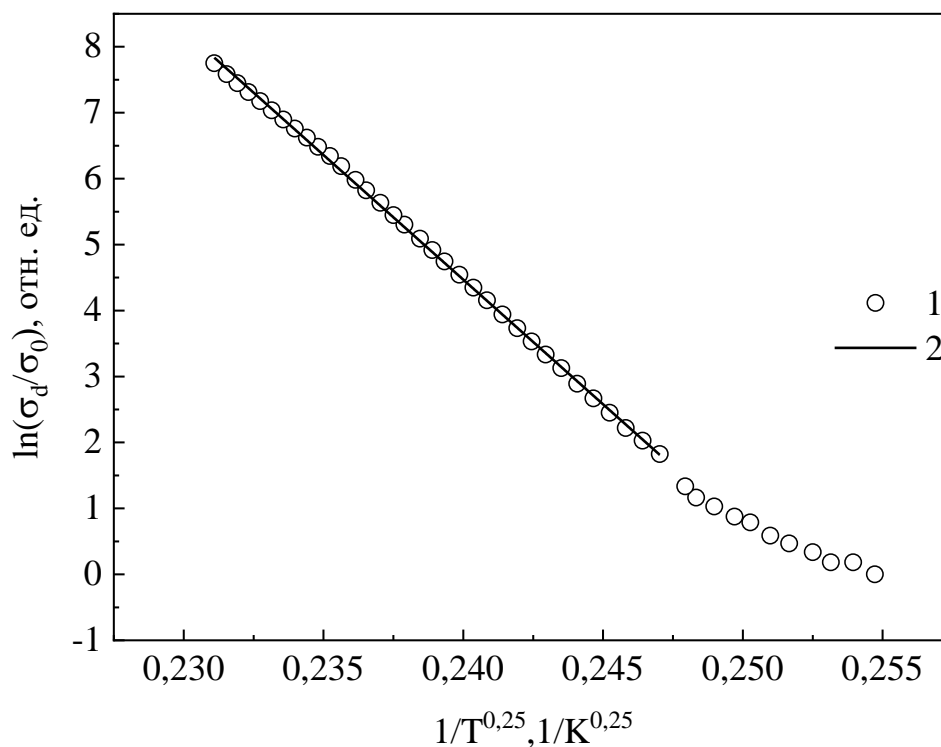


Рисунок 3.12. Температурная зависимость логарифма нормированной удельной проводимости от температуры в степени  $-0,25$ . Зависимость 1 – эксперимент, 2 – аппроксимация

На рисунке ниже (Рисунок 3.13) показана такая же температурная зависимость удельной проводимости, но в привычных координатах – зависимость  $\sigma$  от  $1000/T$ . Данная зависимость аппроксимирована в программе Origin 9, результат которой также представлен на рисунке. Как можно видеть из рисунка, результат аппроксимации отлично укладывается на экспериментальные точки, что свидетельствует в пользу активационного закона и, соответственно, механизму транспорта носителей по зонам, а не прыжкам по локализованным состояниям. Активационный механизм мы будем считать основным механизмом транспорта носителей заряда в тонких пленках перовскитов, так как материал обладает

микроструктурной и соответствующей ей зонной структурой, и прыжковый транспорт менее вероятен.

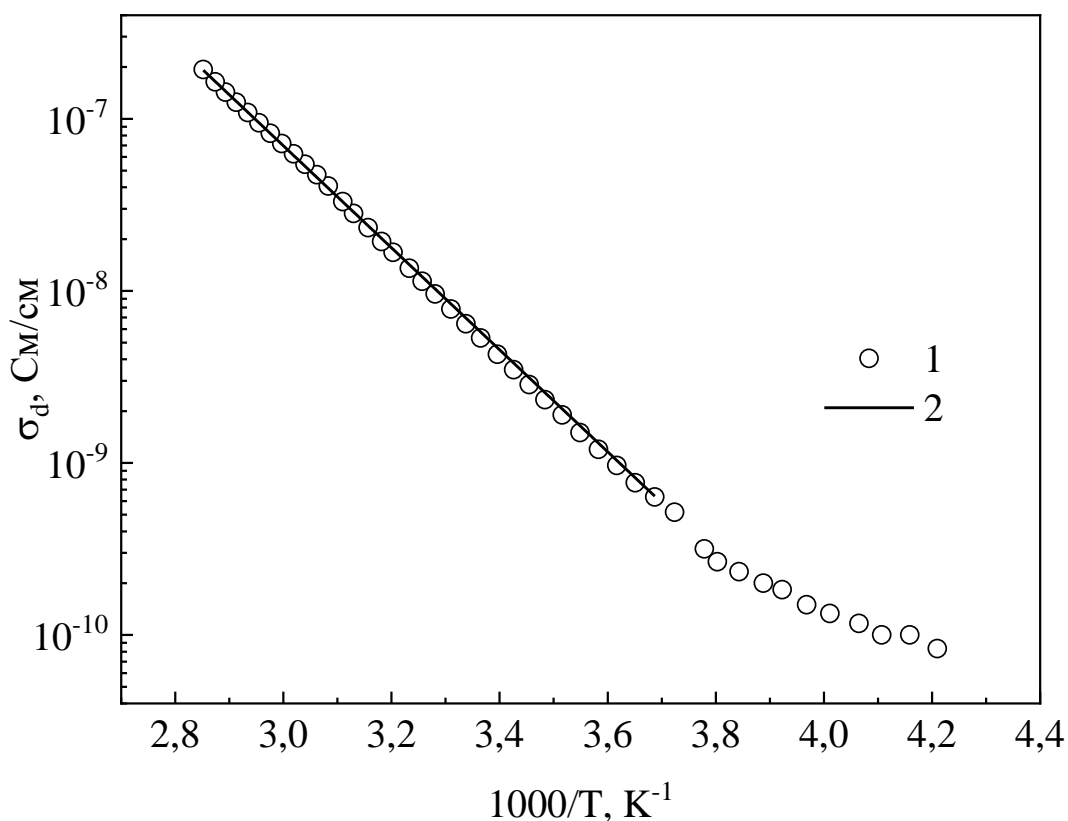


Рисунок 3.13. Температурная зависимость удельной проводимости. Кривая 1 – эксперимент, 2 – аппроксимация

### 3.3 Свойства перовскита с сэндвич-конфигурацией контактов

В большинстве случаев гибридные металлоорганические перовскиты MAPi используются в качестве фотоактивного материала для создания солнечных элементов. Для такого типа структур применяется сэндвич-конфигурация контактов, при которой обычно один из контактов – прозрачный проводящий слой вещества (например, ITO или FTO – наиболее используемые прозрачные проводящие материалы), а другой – металлический (золото, алюминий). Прозрачность одного из контактов необходима для пропускания света. 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 микрокристаллов 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.

Металлоорганические перовскиты MAPI, получаемые из жидкой фазы, представляют собой материал с микрокристаллической структурой. Размеры данных микрокристаллов лежат в диапазоне 0,1-1 мкм. При толщине слоя перовскита 300-400 нанометров в сэндвич-конфигурации контактов количество «барьеров» - границ зерен микрокристаллов 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  $\text{MoO}_3$ , а затем в качестве верхнего контакта – золото. Слой диэлектрика необходим, так как диффузия золота в перовскит [89] способна вызвать перколяционные пути, шунтирующие верхний и нижний контакты. Примерная схема образца и зонная диаграмма слоев в структуре образца показаны на рисунке ниже (Рисунок 3.14).

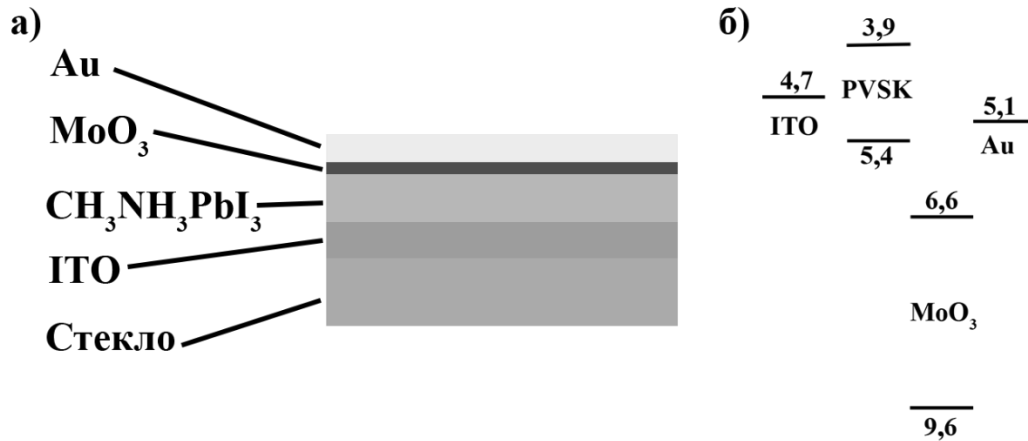


Рисунок 3.14. Послойная схема образца перовскита в сэндвич-конфигурации (а) и зонная диаграмма слоев данного образца (б)

На рисунке ниже (Рисунок 3.15) представлена ВАХ исследуемого образца. Как можно видеть из рисунка, темновой ток линеен в исследуемом диапазоне напряжений, что позволяет исключить влияние поданного электрического напряжения на электрические и фотоэлектрические свойства исследуемого образца.

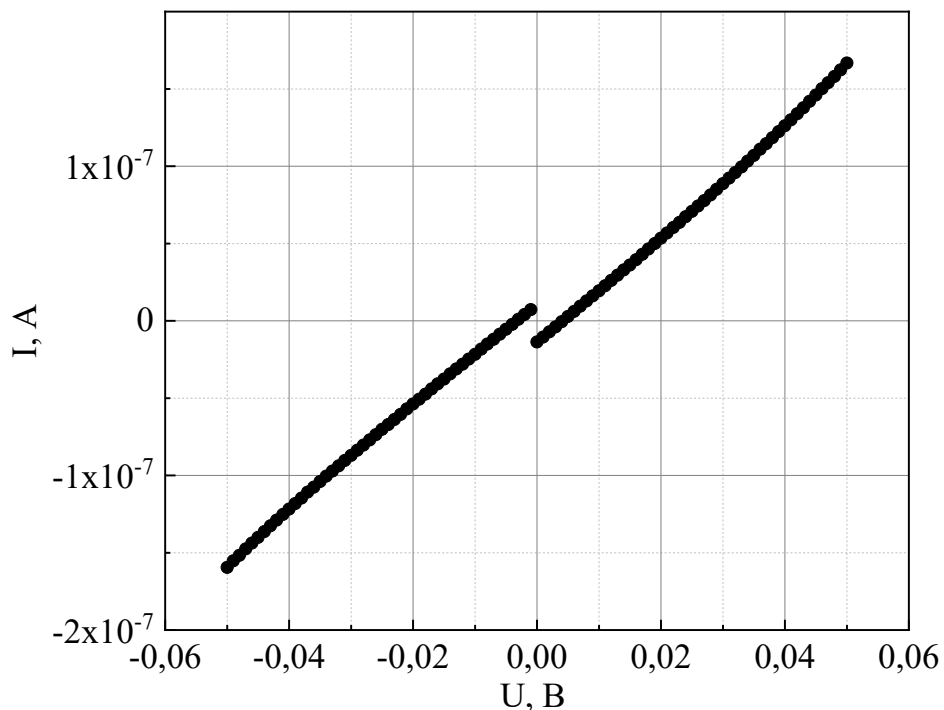


Рисунок 3.15. Вольт-амперная характеристика образца перовскита в сэндвич-конфигурации контактов

На рисунке ниже (Рисунок 3.16) 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. Также в литературе данный вид рекомбинации связывают с участием ловушек, на которые захватываются носители заряда [90]. Немаловажным фактом является то, что неравновесные носители заряда в процессе переноса не испытывают многократных прыжков между микрокристаллами, так как длина диффузии носителей заряда сравнима с расстоянием между контактами (менее 1 мкм). Следует отметить, что полученные при тех же интенсивностях лампы спектральные зависимости фотопроводимости для образца с планарной конфигурацией контактов демонстрировали иную зависимость: при энергиях квантов больше 1,6 эВ (ширины запрещенной зоны перовскита) величина фотопроводимости зависела от интенсивности падающего света (Рисунок 3.10). То есть в случае планарной конфигурации контактов имеет место быть бимолекулярная рекомбинация, которую можно связать с микрокристаллической структурой материала.

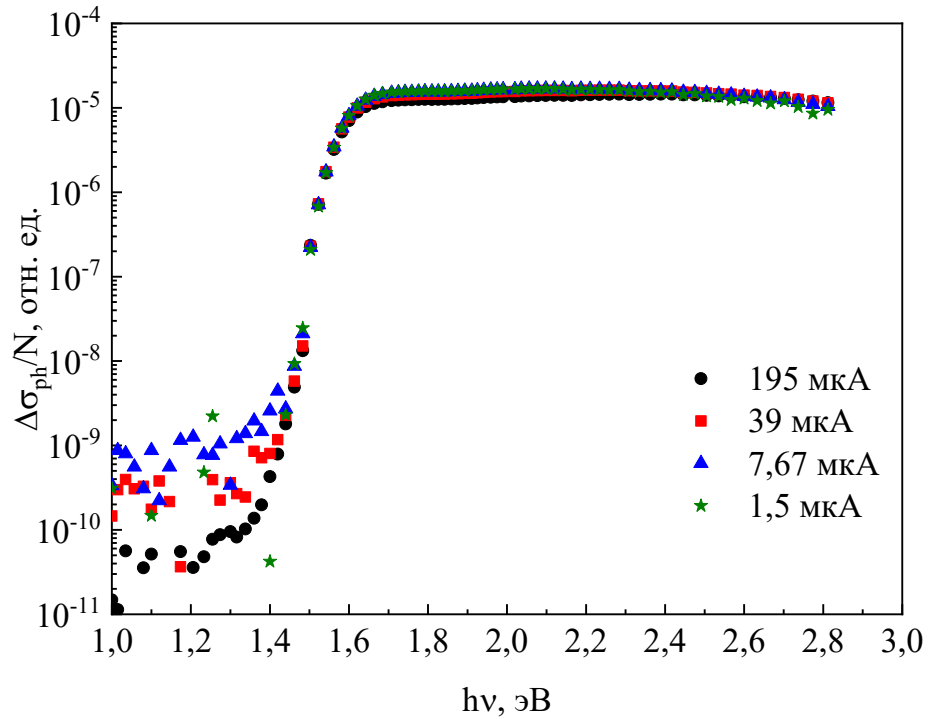


Рисунок 3.16. Спектральные зависимости фотопроводимости образца перовскита в сэндвич-конфигурации контактов (на легенде – сигнал с фотодетектора, пропорциональный свету при 1,6 эВ)

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 3.17).

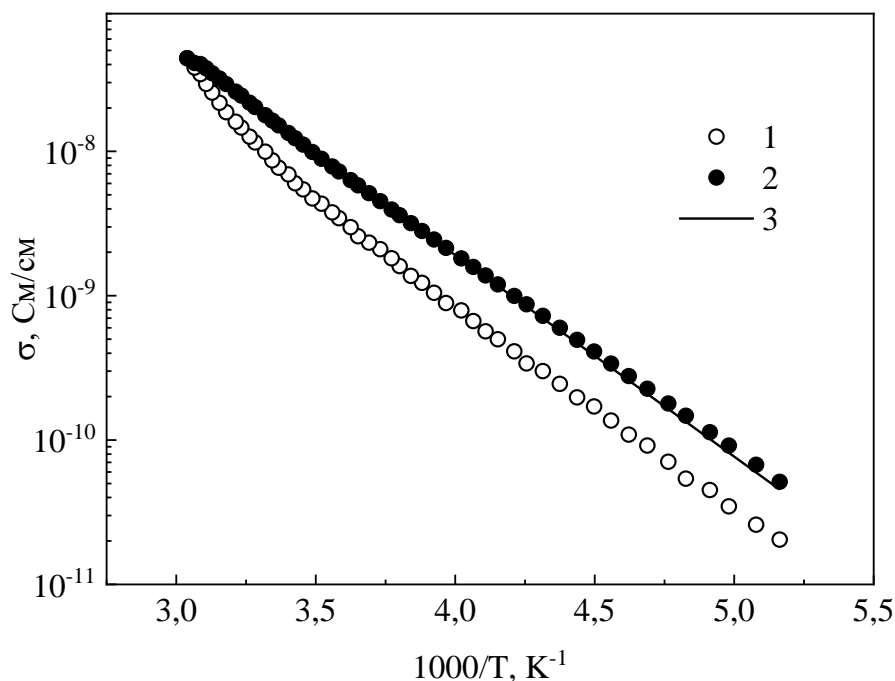


Рисунок 3.17. Температурная зависимость темновой проводимости образца перовскита в сэндвич-конфигурации контактов: 1 – нагрев, 2 – охлаждение, 3 – аппроксимация

На рисунке выше (Рисунок 3.17) представлены температурные зависимости темновой проводимости, полученные при нагревании и охлаждении образца. Как видно из рисунка 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 привело 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 MAPi 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. Трудоемкость заключается в сложности создания контактного слоя материала, который не будет замыкаться накоротко с другим контактом, и таким образом шунтировать материал. Поэтому в дальнейших исследованиях использовались только перовскиты с планарной конфигурацией контактов.

### **3.4 Фотоэлектрические свойства MAPi вблизи низкотемпературного фазового перехода**

Гибридные металлоорганические перовскиты MAPi обладают двумя фазовыми переходами в температурном диапазоне 100 – 400 К. Один фазовый переход между кубической и тетрагональной фазами происходит при температуре около 330 К, а второй – между тетрагональной и орторомбической при температуре около 160 К. При этом изменяются параметры кристаллической решетки, что

приводит к изменению зонной структуры материала. Изменение зонной структуры полупроводниковых материалов может привести к изменению электронных процессов, происходящих в них. Поэтому нами было исследованы фотоэлектрические свойства тонких пленок перовскита MAPi при фазовых переходах, в частности, при переходе между тетрагональной и орторомбической фазами.

Необычное поведение фотопроводимости, обнаруженное при изучении температурной зависимости фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}$  перовскита [A5, A6], представлено на рисунке ниже (Рисунок 3.18). 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.

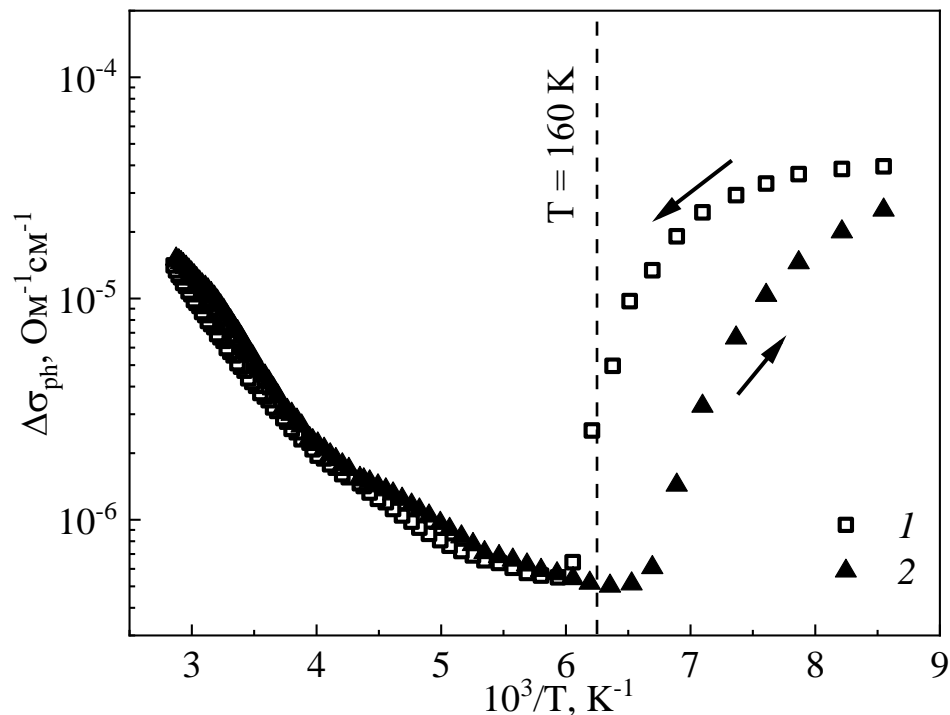


Рисунок 3.18. Температурные зависимости фотопроводимости пленок перовскита, измеренные при повышении (кривая 1) и понижении (кривая 2) температур

Как можно видеть из рисунка, 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.

Наблюдаемое нами 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 температурных зависимостей различных физических параметров  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  также был описан в работах [57–60] и связан с фазовым переходом между тетрагональной и орторомбической структурой при понижении температуры. Гистерезис возникает в результате постепенного с изменением температуры увеличения в структуре исследуемого образца доли микрокристаллов, прошедших фазовый переход [89]. Таким образом, наблюдаемое на Рисунке 3.18 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.

Это подтверждают проведенные нами измерения спектральных зависимостей фотолюминесценции нашего образца, полученных при различных температурах. Излучение возбуждающего лазера имело длину волны 532 нм. На рисунке ниже (Рисунок 3.19) показаны соответствующие спектральные зависимости, полученные в температурном диапазоне от 100 до 297 К. Как можно заметить из рисунка, пик фотолюминесценции при температуре 100 К наиболее ярко выражен и находится «правее» остальных, что указывает на большую ширину запрещенной зоны перовскита во всем исследуемом температурном диапазоне. При повышении температуры до 150 К наблюдается уменьшение интенсивности пика фотолюминесценции и его сдвиг в длинноволновую область – красный сдвиг, который также наблюдается в работе [91]. Уменьшение пика фотолюминесценции связано с тем, что при повышении температуры увеличивается концентрация

фононов, приводящая к увеличению темпа безызлучательной рекомбинации. При дальнейшем повышении температуры происходит фазовый переход между орторомбической и тетрагональными фазами, при котором ширина запрещённой зоны перовскита заметно уменьшается (на 0,1 эВ). Последующее увеличение температуры приводит к смещению положения пика фотолюминесценции в длинноволновую область, а также уширение самого спектра.

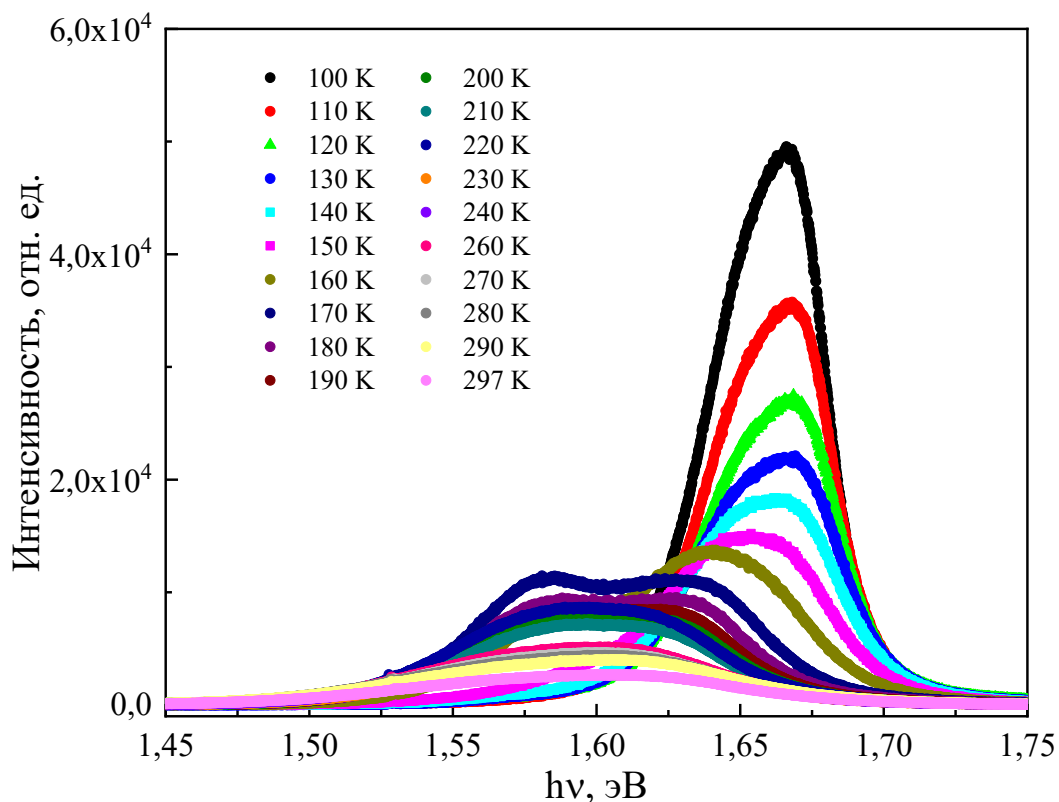


Рисунок 3.19. Спектральные зависимости фотолюминесценции перовскита при различных температурах образца

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 3.20). Аналогичные результаты были получены в работе [89]. Согласно [90], 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, было получено, 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.

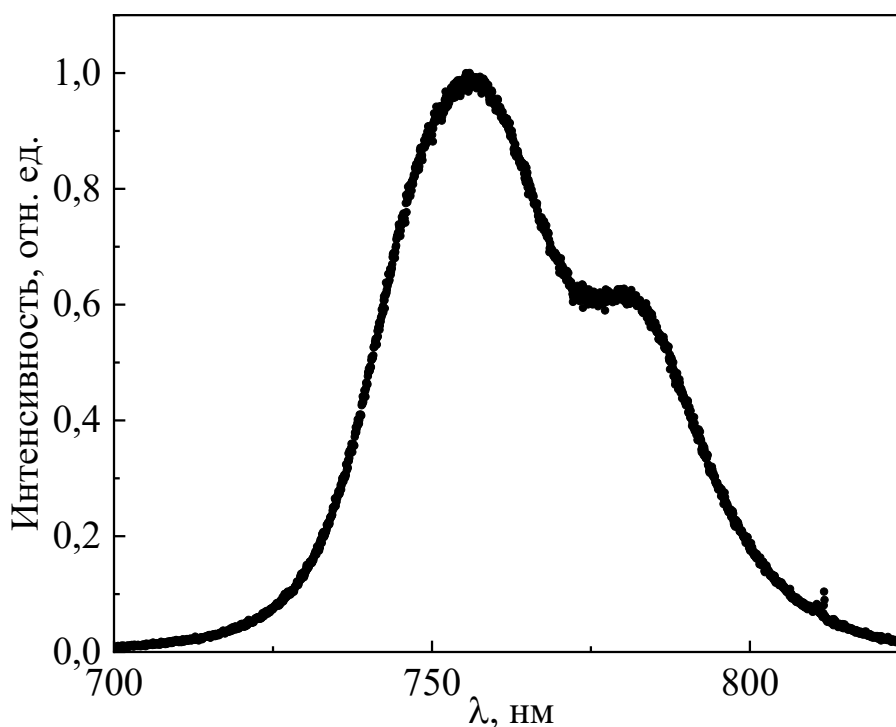


Рисунок 3.20. Спектральная зависимость фотолюминесценции при 160 К пленки перовскита при его возбуждении излучением с энергией кванта 2.33 эВ

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  $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ , полученные при различных температурах в области фазового перехода представлены на рисунке ниже (Рисунок 3.21).

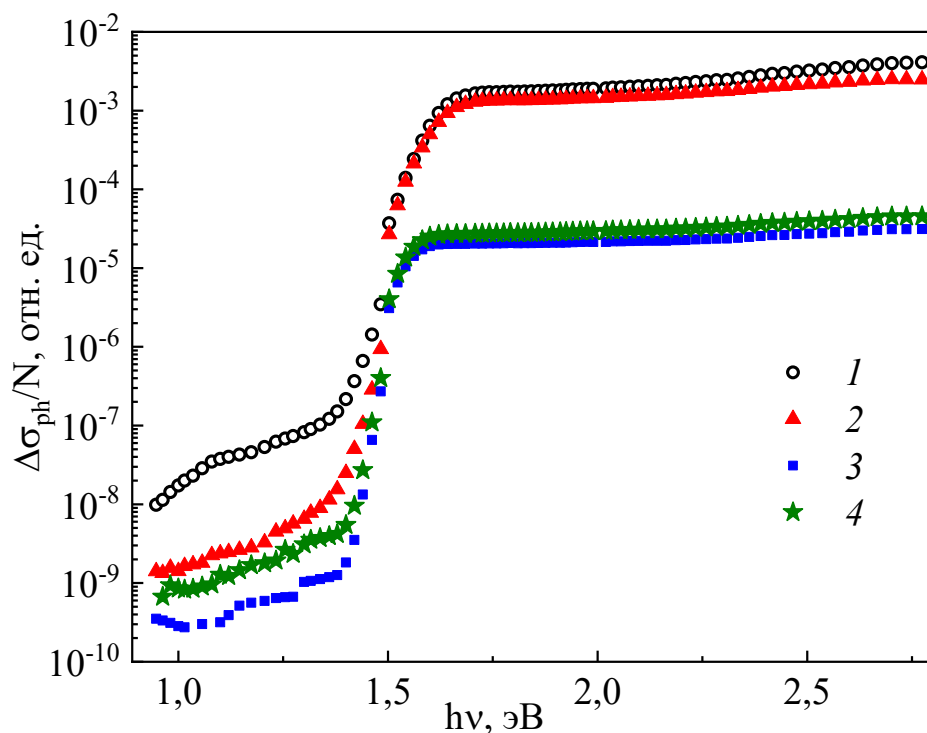


Рисунок 3.21. Влияние температуры на спектральные зависимости фотопроводимости исследованного образца при поддержании постоянной температуры: 116 К (1), 130 К (2), 168 К (3), 180 К (4)

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.

Анализ спектральных зависимостей фотопроводимости позволил также косвенно получить температурную зависимость ширины запрещенной зоны перовскита. Так как тонкие пленки перовскита являются неупорядоченными полупроводниками, то для определения ширины запрещенной зоны можно воспользоваться моделью Тауца, связывающей коэффициент поглощения и ширину запрещенной зоны:

$$\alpha = \frac{B \cdot (h\nu - E_g)^{0,5}}{h\nu} \quad (3.2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $h\nu$  – энергия квантов света,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны, а  $B$  – коэффициент.

В нашем случае это уравнение можно записать в удобном для аппроксимации виде:

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 = B \cdot (h\nu - E_g) \quad (3.3)$$

Было сделано предположение, что фотопроводимость пропорциональна коэффициенту поглощения ( $\Delta\sigma_{ph} \sim \alpha$ ). Тогда, перестроив спектральные зависимости фотопроводимости, полученные при различных температурах, в координатах  $(\Delta\sigma_{ph} \cdot h\nu)^2$  от  $h\nu$ , и, аппроксимировав их зависимостью, представленной выше, можно получить величину запрещенной зоны  $E_g$ . Данная зависимость представлена на рисунке ниже (Рисунок 3.22).

Как видно из рисунка, значение ширины запрещенной зоны сначала остается неизменным, затем резко уменьшается (примерно на 0,1 эВ) вблизи температуры фазового перехода, а затем увеличивается с ростом температуры. Резкий скачок величины ширины запрещенной зоны можно объяснить изменением структуры перовскита, происходящим при фазовом переходе между тетрагональной (температура больше 160 К) и орторомбической (температура меньше 160 К)

фазами. Наше наблюдение подтверждается литературными данными, согласованность результатов свидетельствует о допустимости нашего предположения ( $\Delta\sigma_{ph} \sim \alpha$ ).

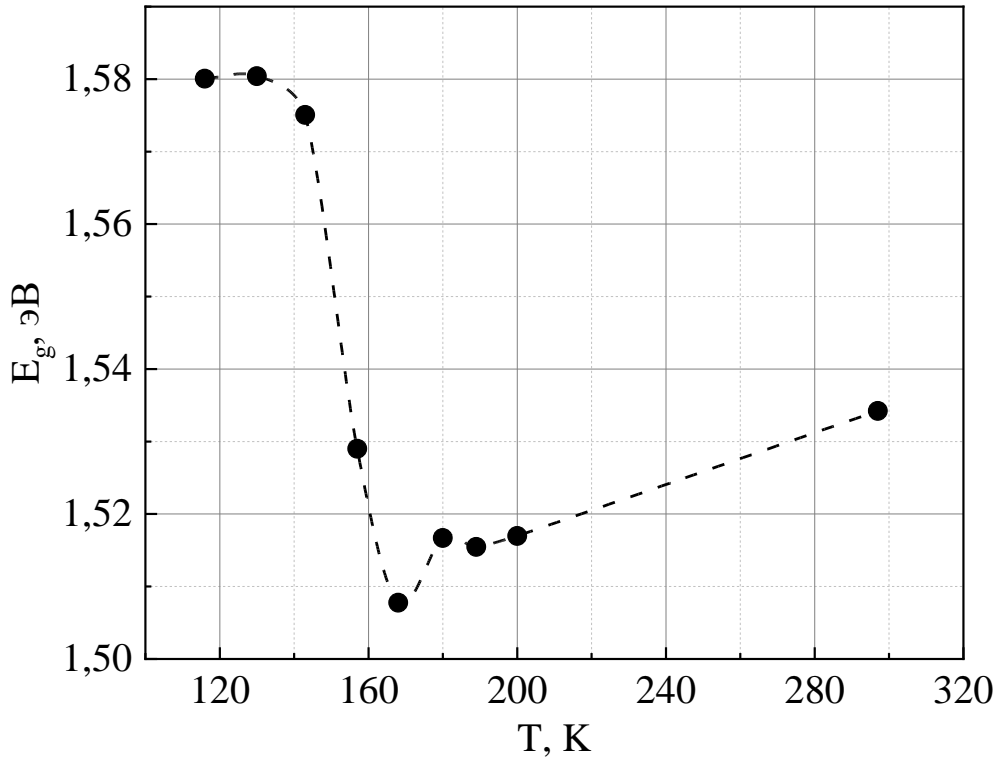


Рисунок 3.22. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны, рассчитанной по модели Тауца

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 3.23) показано влияние температуры на фотопроводимость при энергии кванта 1,38 эВ, нормированную на фотопроводимость при межзонном возбуждении, то есть  $\Delta\sigma_{ph}^{rel} = \Delta\sigma_{ph}(1,2 \text{ эВ})/\Delta\sigma_{ph}(1,8 \text{ эВ})$ .



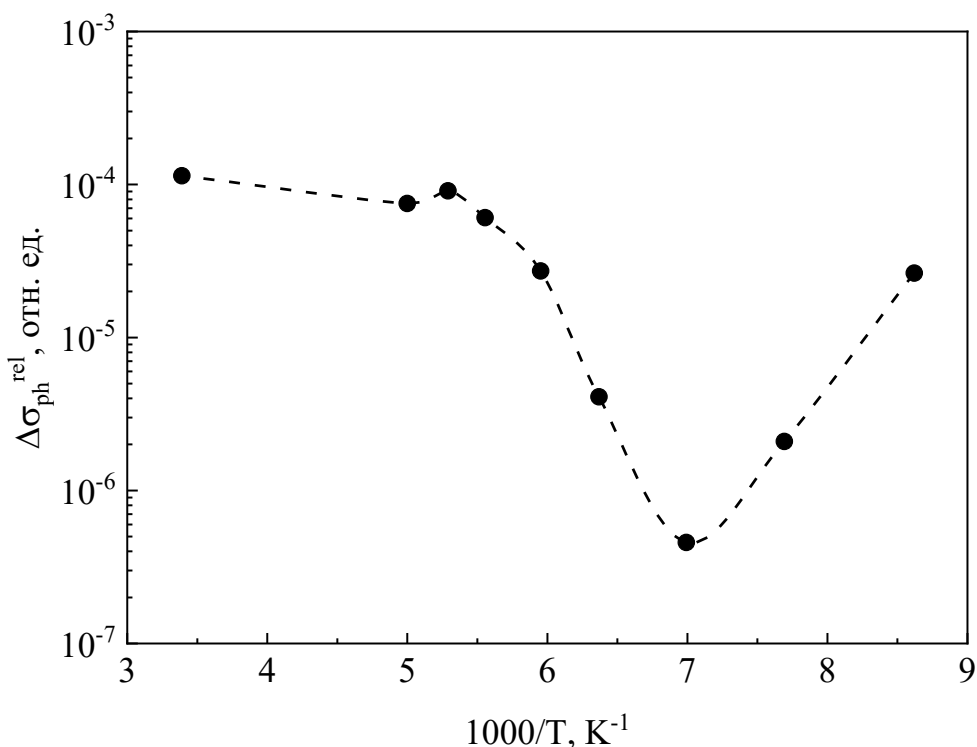


Рисунок 3.23. Температурная зависимость относительной величины фотопроводимости  $\Delta\sigma_{\text{ph}}^{\text{rel}} = \Delta\sigma_{\text{ph}}(1.20 \text{ эВ})/\Delta\sigma_{\text{ph}}(1.80 \text{ эВ})$

Как видно из рисунка, при уменьшении температуры и приближении к области фазового перехода величина  $\Delta\sigma_{\text{ph}}^{\text{rel}}$  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 3.23) увеличение  $\Delta\sigma_{\text{ph}}^{\text{rel}}$  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 очувствления» фотопроводимости [62] 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. Заметим, что уменьшение скорости безызлучательной рекомбинации в  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  при  $T < T_g$  отмечалось в [89]. С этим эффектом авторы [89] связывают 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 3.24). Как видно в области фазового перехода с ростом температуры величина  $E_U$  сначала уменьшается, а затем возрастает.

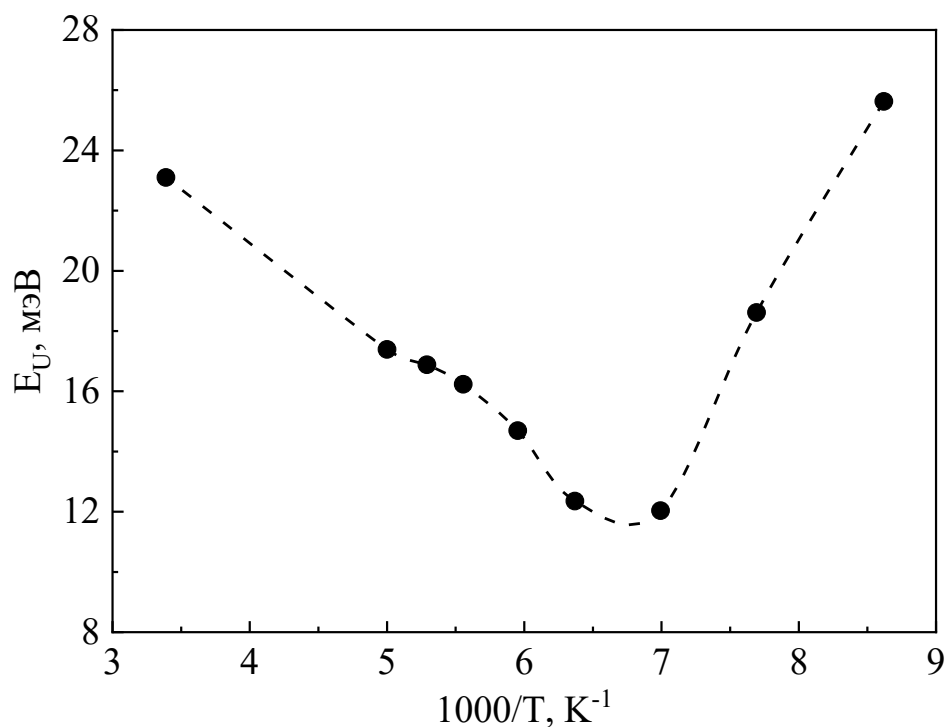


Рисунок 3.24. Влияние температуры на параметр  $E_U$ , характеризующий экспоненциальный участок спектральной зависимости фотопроводимости.

Если предположить, что величина  $E_U$  отражает степень беспорядка структуры  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , то 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. Авторы работы [92] связывают беспорядок структуры  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  с вращением катиона органической молекулы  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  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 согласно [93] в области  $T < T_g$  положение катиона органической молекулы  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  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. Согласно [94] при переходе от тетрагональной к орторомбической структуре энергия связи экситонов в  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  резко возрастает от 16 до 20 мэВ из-за уменьшения при фазовом переходе диэлектрической проницаемости [95]. Это приводит к тому, что в области температур, меньших температуры фазового перехода, возможно влияние фотопроводимости, связанной с генерацией экситонов, на форму края фотопроводимости  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [61].

### **3.5 Влияние воздушной среды на фотоэлектрические параметры перовскита MAPbI<sub>3</sub>**

Как отмечалось ранее, такие факторы, как атмосфера воздуха, влажность и освещение могут влиять на свойства солнечных элементов на основе перовскитов. Каждый из этих факторов достоин отдельного рассмотрения, в частности, воздушная среда. Проведенные исследования показали различия электрических и фотоэлектрических свойств тонких пленок гибридных перовскитов MAPbI<sub>3</sub>, находящихся в воздушной среде и в вакууме [A7 – A9]. На рисунке ниже (Рисунок 3.25) показаны вольтамперные характеристики находящейся в темноте пленки перовскита, измеренные при комнатной температуре в вакууме и в воздушной среде при нормальном давлении.

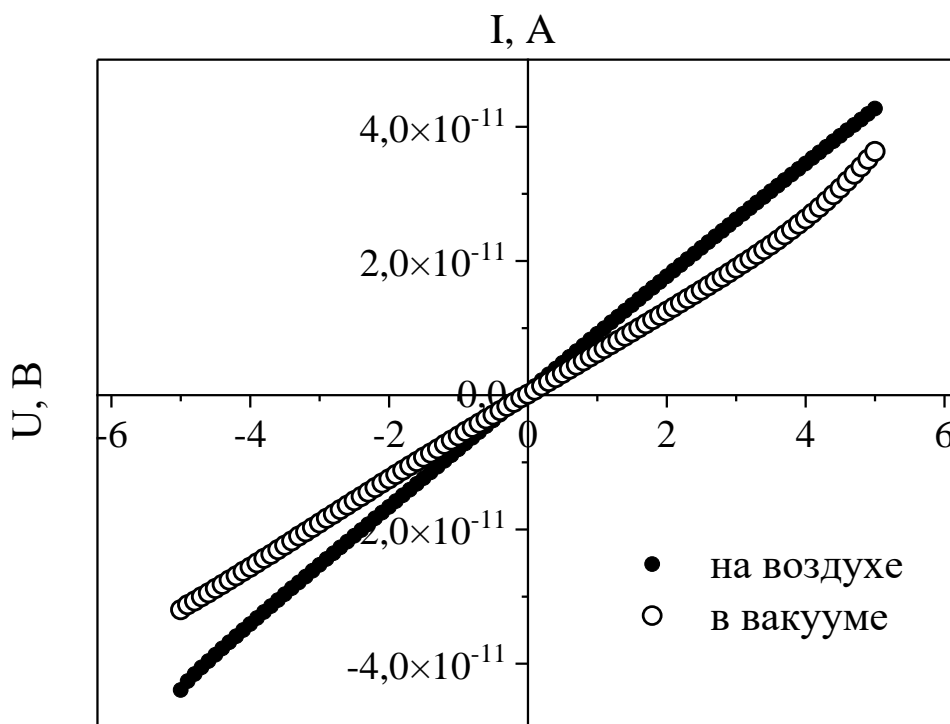


Рисунок 3.25. Вольтамперные характеристики перовскита MAPi в воздушной среде и в вакууме, в темноте

Как можно видеть из рисунка, данные характеристики демонстрируют линейных характер вне зависимости от наличия либо отсутствия воздушной среды. В то же время 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. Данные зависимости представлены на рисунке ниже (Рисунок 3.26).

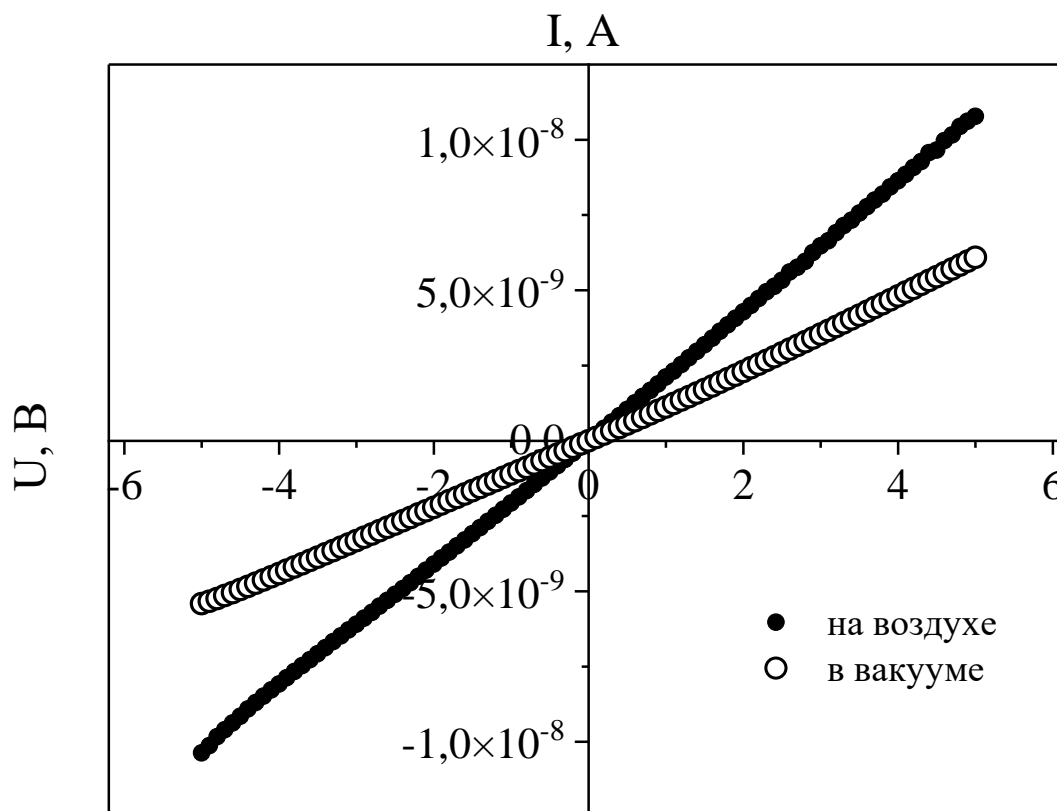


Рисунок 3.26. Вольтамперные характеристики перовскита MAPbI<sub>3</sub> в воздушной среде и в вакууме, при освещении светом с энергией квантов 1,8 эВ

Обе характеристики, представленные на рисунке выше (Рисунок 3.26), 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 MAPbI<sub>3</sub> 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 3.27).

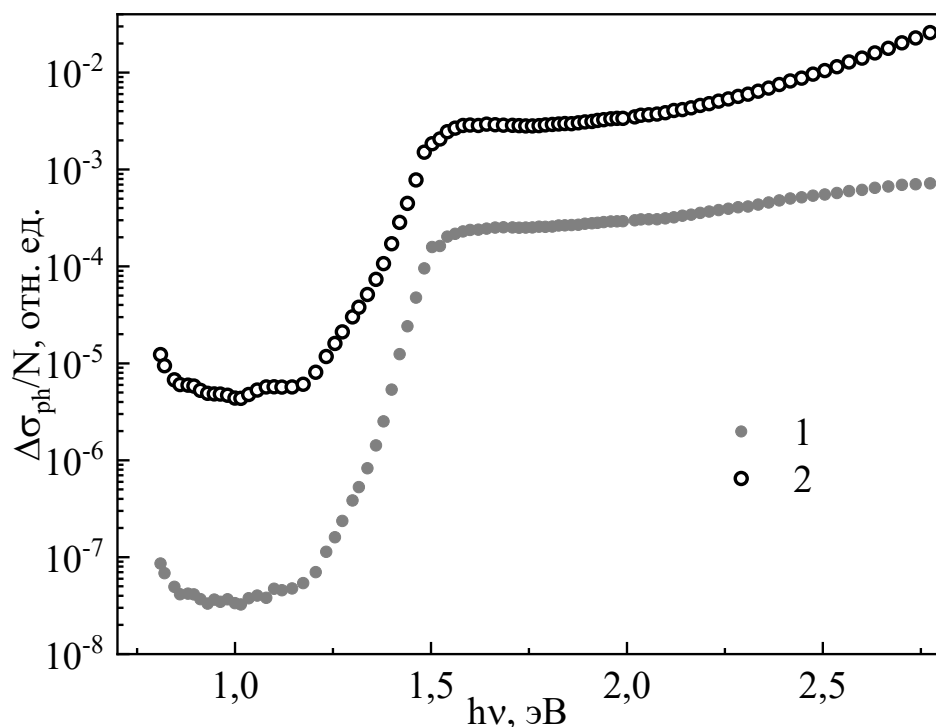


Рисунок 3.27. Спектральные зависимости фотопроводимости  $\text{MAPbI}_3$  в вакууме (1) и в воздушной среде (2)

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. Как видно из рисунка, 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  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  на воздухе, в настоящее время не имеют однозначного объяснения. Наиболее общепринятой точкой зрения является влияние адсорбированных пленкой  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  атомов кислорода на процессы рекомбинации неравновесных носителей в ней [96]. Полученный результат представляется неожиданным, поскольку, по мнению авторов [9], вхождение в  $\text{MAPbI}_3$  кислорода, присутствующего в воздухе, должно приводить к появлению глубоких рекомбинационных состояний на поверхности пленки или на границах формирующих ее зерен. В то же время, 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  $\text{MAPbI}_3$  при введении кислорода так называемых «центров очувствления», захватывающих неосновные носители заряда, также может привести к увеличению  $\Delta\sigma_{ph}$ . В дальнейшем основные результаты по электрическим и фотоэлектрическим свойствам перовскитов в основном были получены в вакууме, чтобы исключить влияние окружающего воздуха.

### **3.6 Влияние длительного освещения на фотоэлектрические свойства пленок MAPI**

Рассмотрим результаты исследований влияния длительного освещения на фотопроводимость пленок  $\text{MAPbI}_3$ . 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  $\text{MAPbI}_3$ , измеренных в «отожженном» состоянии и после длительного освещения пленки светом лампы накаливания. Полученные результаты показаны на рисунке ниже (Рисунок 3.28).

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.

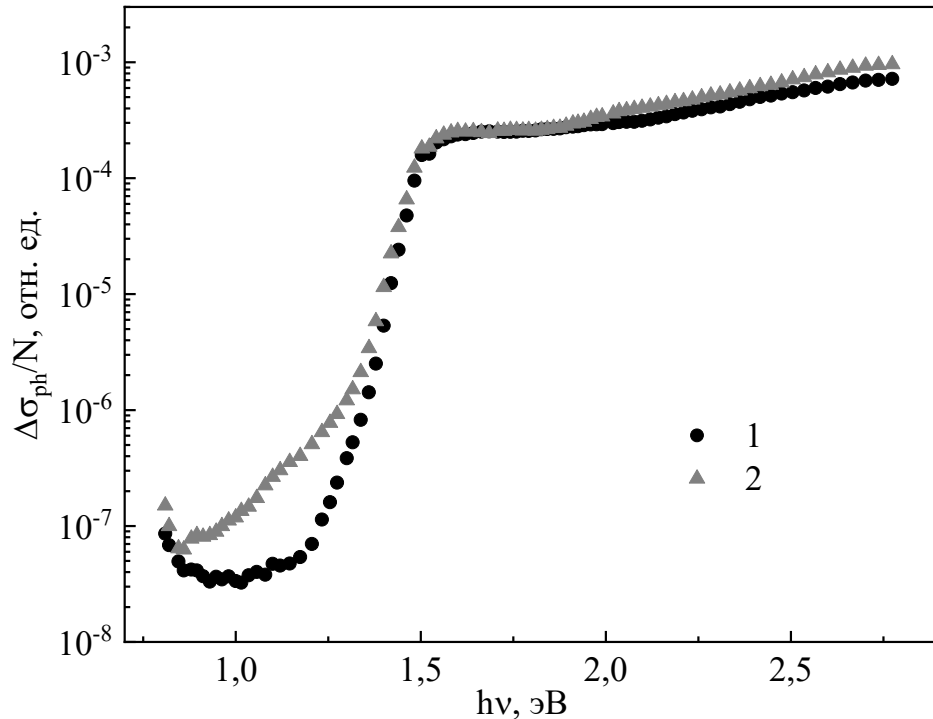


Рисунок 3.28. Спектральные зависимости фотопроводимости  $\text{MAPbI}_3$ , измеренные в вакууме до (1) и после (2) длительного освещения

На рисунке ниже (Рисунок 3.29) 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  $\text{MAPbI}_3$ . 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.

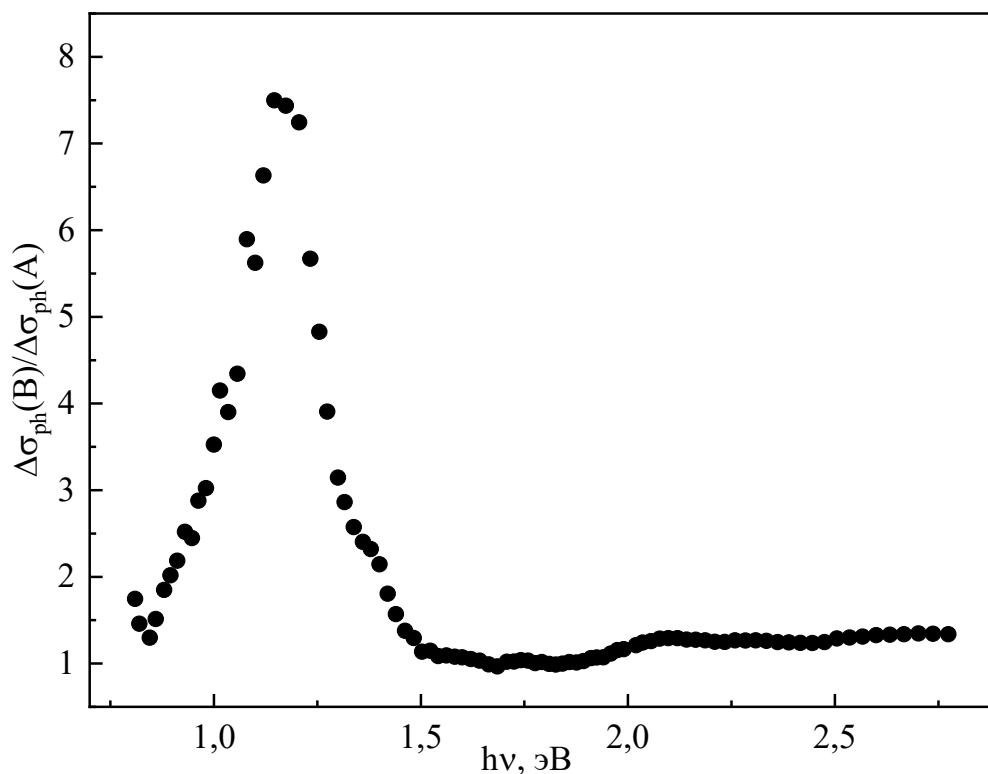


Рисунок 3.29. Спектральная зависимость отношения  $\Delta\sigma_{ph}(B) / \Delta\sigma_{ph}(A)$ , где А – фотопроводимость до, а В – фотопроводимость после длительного освещения

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является хорошо изученным инструментом для исследования гибридных органо-неорганических перовскитов, особенно в микрометровых масштабах. Используя крайне низкие интенсивности возбуждения с целью предотвращения модификации исследуемого материала, возможно получение спектров КРС чистых слоев MAPI. Рисунок 3.30 демонстрирует два спектра КРС, полученные для необлученной (кривая 1) светом пленки перовскита и для облученной светом (кривая 2). При этом облучение происходило в атмосфере воздуха в течение 1 часа.

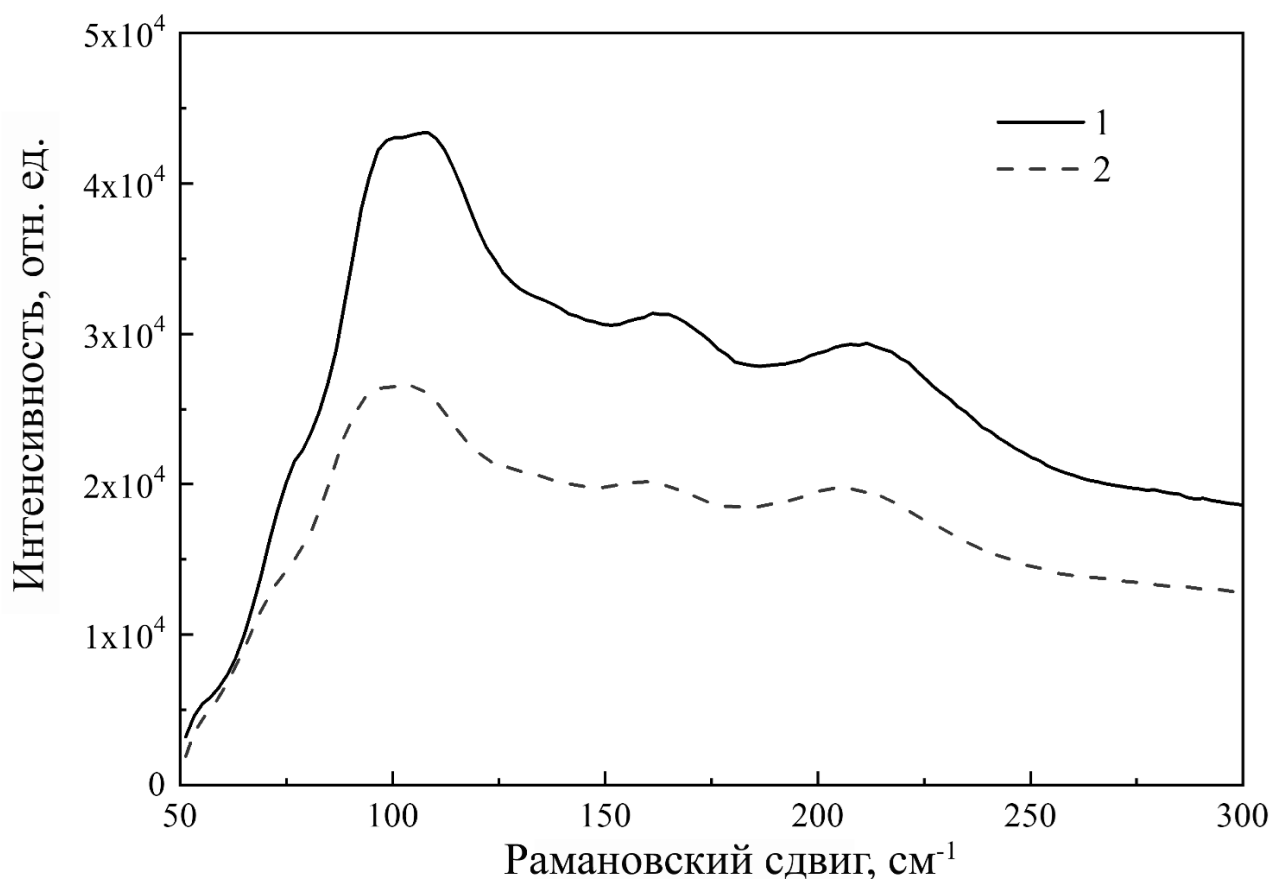


Рисунок 3.30. Спектры КРС, полученные с чистого слоя перовскита МАРІ (1) и после освещения светом в атмосфере воздуха в течение 1 часа (2).

Полученные нами и литературные данные о полосах в спектрах КРС МАРІ фактически соответствуют друг другу. В измеренном спектральном диапазоне, лежащем от 70 до 350  $\text{см}^{-1}$ , спектры КРС показывают отчетливые пики на  $\sim 100$ ,  $\sim 130$ ,  $\sim 160$  и  $\sim 200$   $\text{см}^{-1}$ . Данные пики обнаруживались как на чистом перовските МАРІ, так и на облученном светом образце. Полоса при 97 (102)  $\text{см}^{-1}$  соответствует растяжению связи между атомами Рb и I, и поэтому является диагностической модой неорганической ячейки согласно литературным данным [97–99]. Диапазон между 100 и 200  $\text{см}^{-1}$  соответствует либрациям катиона МА, то есть мы приписываем либрациям катиона МА пики при 129 (134) и 157 (165)  $\text{см}^{-1}$ . Широкий пик при 204 (208)  $\text{см}^{-1}$  был приписан торсионной моде катионов МА, причем данная мода является возможным маркером для ориентационного порядка органических катионов в материале [97]. В скобках указаны значения пиков на спектре КРС после длительного облучения светом (кривая 2). Как можно заметить, положения пиков

смещены после длительного освещения, а также интенсивности самих пиков уменьшились, в то же время положения пиков по-прежнему соответствуют литературным данным перовскита MAPbI<sub>3</sub>. Уменьшение интенсивностей пиков на спектре КРС может быть связано с тем, что сами спектры КРС были получены на геометрически различных точках исследованной пленки перовскита.

Таким образом, можно сделать вывод, что использованное облучение белым светом не приводит к деградации пленки MAPbI<sub>3</sub>, а также вызывает только изменения на поверхности пленок, например, под действием влаги (в тех случаях, когда длительное освещение производилось в воздушной среде). Действительно, общеизвестен факт разложения MAPbI<sub>3</sub> с выделением PbI<sub>2</sub> под действием высокой температуры и влажности [100]. В таком случае получаемые спектры КРС должны совпадать со спектрами КРС PbI<sub>2</sub>. Так как PbI<sub>2</sub> имеет большую по сравнению с MAPbI<sub>3</sub> ширину запрещенной зоны (2,4 эВ), то увеличивается глубина проникновения возбуждающего лазерного излучения, что приводит к увеличению комбинационного рассеяния. В результате должно наблюдаться увеличение интенсивности всех полос комбинационного рассеяния. Но в наших исследованиях такого не наблюдается, поэтому можно заключить, что структура пленки MAPbI<sub>3</sub> не подверглась существенным изменениям после длительного облучения светом.

### **3.7 Формирование двухфазной структуры в металлоорганическом перовските MAPbI<sub>3</sub>. Образование PbI<sub>2</sub> в перовскитах**

Как говорилось в введении, структура иодида свинца метиламмония CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (MAPbI<sub>3</sub>) – металлоорганического полупроводника – сформирована из атомов свинца, иода и органической молекулы метиламмония (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>). Исследования показали, что в ряде случаев в сформированной пленке MAPbI<sub>3</sub> присутствует PbI<sub>2</sub>. Присутствие PbI<sub>2</sub> в фотоактивном слое солнечного элемента (пленке перовскита) может быть вызвано как технологическими условиями

получения материала [55] так и отжигом структуры при умеренной температуре ( $\sim 150$  °C) [101,102].

В опубликованных работах показано, что наличие  $\text{PbI}_2$  в составе пленки перовскита влияет на параметры солнечных элементов, созданных на его основе. В частности, увеличение доли  $\text{PbI}_2$  в фотоактивном слое до 7,5 мол % может привести к заметному увеличению эффективности солнечного элемента. Увеличение эффективности структур авторы [103] объясняли тем, что наличие  $\text{PbI}_2$  в составе фотоактивных слоев способствует увеличению размеров микросталлов, формирующих их, и уменьшению темпа безызлучательной рекомбинации носителей заряда в пленках. При этом в указанных работах проводился, в основном, анализ влияния  $\text{PbI}_2$  на параметры структуры, созданной на основе перовскита. В то же время, представляет интерес исследование влияния присутствующего в пленке MAPbI<sub>3</sub> йодида свинца  $\text{PbI}_2$  на электрические и фотоэлектрические характеристики самой пленки.

Известно, что освещение пленки MAPbI<sub>3</sub> [104,105], нахождение во влажной атмосфере [69] или нагрев до умеренных температур [102] приводит к выделению  $\text{PbI}_2$  в структуре пленки MAPbI<sub>3</sub>. В представленной выше работе для формирования  $\text{PbI}_2$  в пленке использовался температурный отжиг. Поэтому было исследовано влияние температуры отжига пленки металлоорганического перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  на его электрические и фотоэлектрические свойства.

Было исследовано влияние температуры отжига ( $T_a$ ) на проводимость  $\sigma_d$  и фотопроводимость  $\Delta\sigma = \sigma_{ph} - \sigma_d$  (где  $\sigma_{ph}$  – проводимость при освещении) пленки металлоорганического перовскита MAPbI<sub>3</sub> [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 °C до 160 °C. Все измерения выполнялись в вакууме при остаточном давлении  $\sim 10^{-3}$  Па и при приложенном к образцу напряжении в области линейности вольт-амперной зависимости.

В работе [105] было показано, что незначительное добавление  $\text{PbI}_2$  позволяет увеличить эффективность фотопреобразователей на основе перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Авторы данной работы определяли долю  $\text{PbI}_2$  в перовските с помощью комбинационного рассеяния света (КРС). Однако, данный метод не позволил определить содержание иодида свинца, при котором улучшались свойства фотопреобразователей. Для контроля влияния температуры отжига на фазовый состав пленки перовскита были измерены спектральные зависимости фотопроводимости. На спектральных зависимостях фотопроводимости, показанных на рисунке ниже (Рисунок 3.31), можно заметить появление второго плеча вблизи энергий квантов света 2,3 эВ, отвечающего за вклад в фотопроводимость  $\text{PbI}_2$ . Таким образом, анализ спектральных зависимостей фотопроводимости позволяет обнаружить наличие  $\text{PbI}_2$  в перовските  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

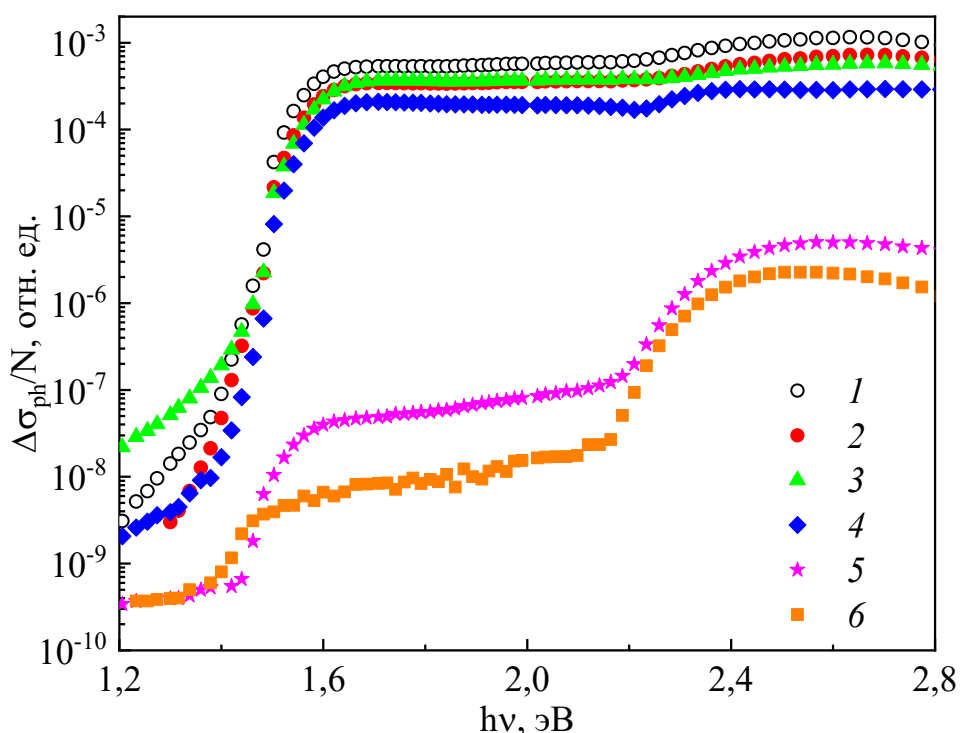


Рисунок 3.31. Спектральные зависимости фотопроводимости при комнатной температуре, нормированные на число падающих квантов, для пленки перовскита, отожженной при различных температурах  $T_a$ .  $T_a$  (°C): 60 (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4), 140 (5), 160 (6)

На рисунке выше (Рисунок 3.31) показаны спектральные зависимости фотопроводимости пленки перовскита, нормированные на число падающих

квантов ( $N$ ) после последовательного отжига пленки при различных температурах. Как видно из рисунка, при температурах отжига  $T_a \leq 120$  °C 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  $T_a \leq 120$  °C 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  $T_a = 140$  °C. 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  $T_a = 160$  °C происходит изменение цвета самой пленки, расположенной между контактами, с темно-коричневого на желтый. Согласно [102] высокотемпературный отжиг приводит к термическому разложению  $\text{MAPbI}_3$  на компоненты  $\text{MAI}$  и  $\text{PbI}_2$ . Таким образом, наблюдаемое изменение спектральных зависимостей фотопроводимости пленки перовскита после ее отжига при  $T_a = 140$  °C связано с изменением состава пленки и формированием в её структуре иодида свинца  $\text{PbI}_2$ , ширина запрещенной зоны которого составляет 2,4 эВ [55].

Влияние температуры отжига на фотопроводимость при комнатной температуре для энергий кванта 1,8 и 2,4 эВ представлено на рисунке ниже (Рисунок 3.32). Как можно заметить из рисунка, наиболее значительно уменьшение фотопроводимости после отжига при  $T_a = 160$  °C демонстрирует красная кривая, соответствующая освещению светом с энергией кванта 1,8 эВ. При энергии квантов света 1,8 эВ происходит межзонная генерация носителей заряда в перовските.

Уменьшение фотопроводимости при данной энергии квантов света свидетельствует об уменьшении вклада в фотопроводимость фазы перовскита MAPbI<sub>3</sub>. Однако в то же время, как видно из рисунка, с увеличением доли PbI<sub>2</sub> в структуре пленки после её отжига все же происходит уменьшение фотопроводимости при энергии квантов света 2,4 эВ, при которой происходит генерация носителей заряда в PbI<sub>2</sub>. Тем не менее, сам факт регистрации фотопроводимости при энергиях квантов света 1,8 эВ указывает на то, что в пленках, отожженных при температуре 160 °С, происходит генерация фотопроводимости как в MAPbI<sub>3</sub>, так и в PbI<sub>2</sub>. Однако процесс переноса неравновесных носителей заряда при этом осуществляется по фазе PbI<sub>2</sub>. Вклад в фотопроводимость MAPbI<sub>3</sub> может быть связан с близостью энергетических положений краев зон проводимости MAPbI<sub>3</sub> и PbI<sub>2</sub> [55].

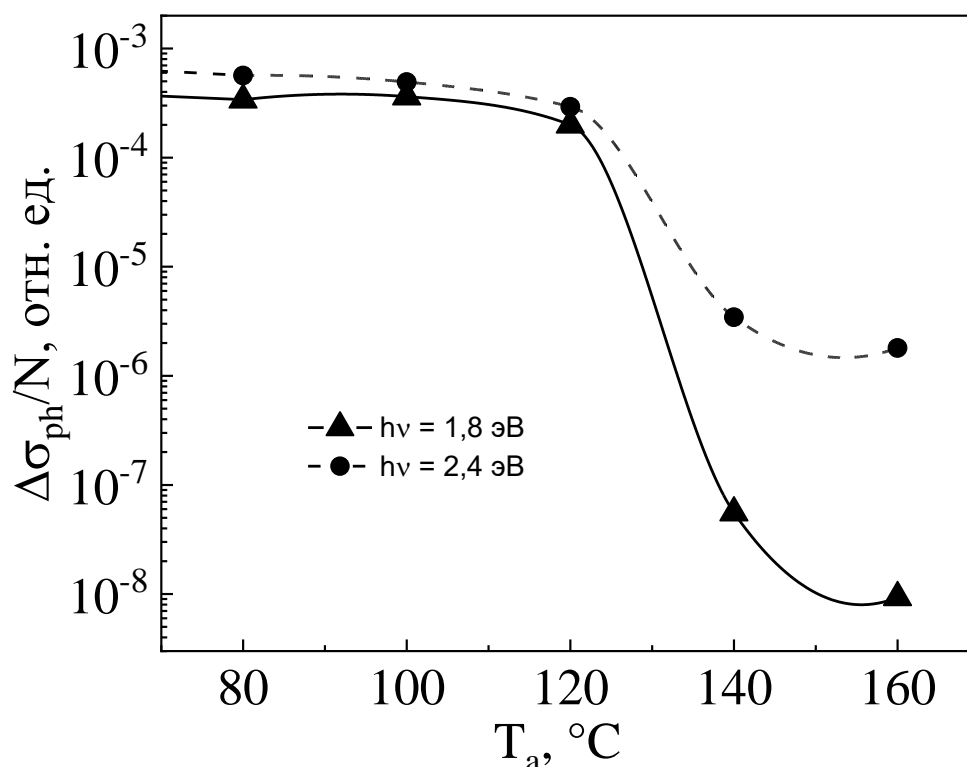


Рисунок 3.32. Влияние температуры отжига на фотопроводимость при комнатной температуре при энергии квантов 1.8 эВ (красная) и 2.4 эВ (зеленая).

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  $\text{PbI}_2$  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 ( $\text{PbI}_2$ ). 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  $\text{PbI}_2$  [55]. 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 3.33) 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.



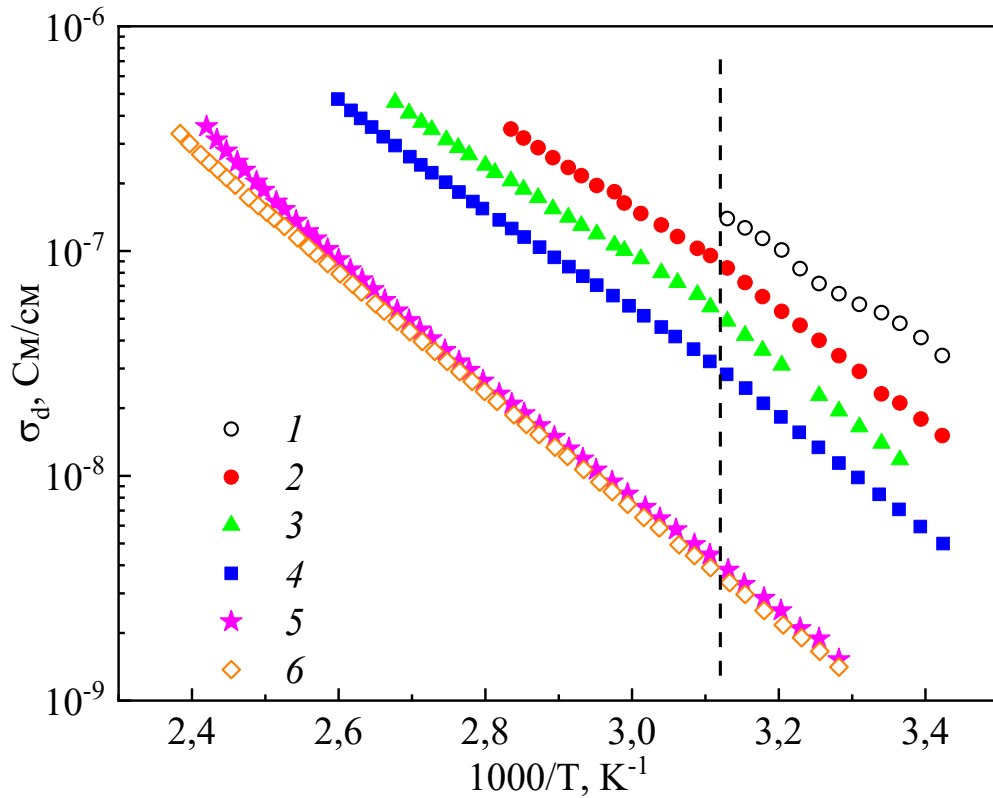


Рисунок 3.33. Температурные зависимости проводимости для пленки перовскита, отожженной при различных температурах  $T_a$ .  $T_a$  (°C): 60 (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4), 140 (5), 160 (6)

Как видно из рисунка, 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  $T_a \leq 120$  °C и для пленки, отожженной при больших температурах (140 °C и 160 °C). В первом случае на температурных кривых проводимости можно выделить область температур вблизи  $T = 330$  K (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 [106].

Зависимости величины темновой проводимости при комнатной температуре и энергии активации от температуры отжига показаны на рисунке ниже (Рисунок 3.34).

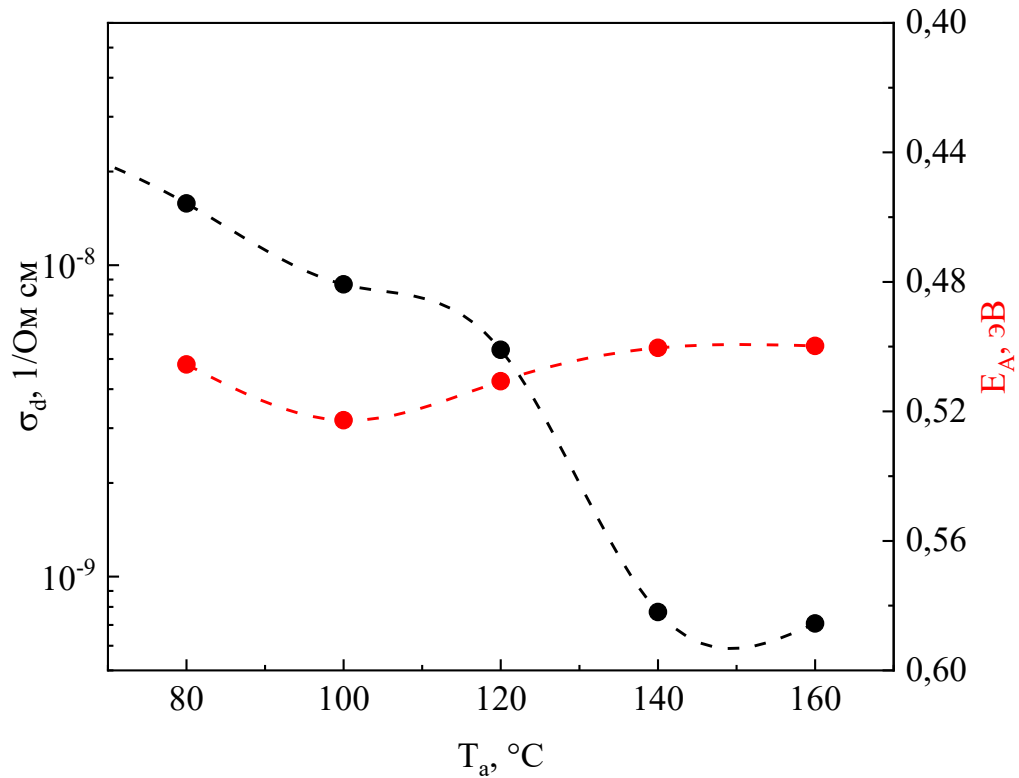


Рисунок 3.34. Влияние температуры отжига на темновую проводимость при комнатной температуре (черная) и энергию активации (красная)

Из рисунка выше (Рисунок 3.34) также видно, что увеличение температуры отжига до  $T_a = 120$  °C приводит к некоторому уменьшению проводимости. В то же время после отжига при  $T_a = 140$  °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  $T_a \leq 120$  °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 некоторое уменьшение проводимости после отжига пленки при  $T_a \leq 120$  °C, которое видно на рисунке выше (Рисунок 3.34), можно объяснить формированием широкозонного  $PbI_2$  на границах раздела микрокристаллов

перовскита [102] и, соответственно, уменьшением подвижности носителей заряда. В то же время для  $T_a \geq 140$  °С, как и в случае представленных выше спектральных зависимостей фотопроводимости, резкое уменьшение величины проводимости после отжига пленки при  $T_a=140$  °С 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. Как видно из рисунка выше (Рисунок 3.34), отжиг исследованной пленки перовскита приводил к уменьшению величины проводимости более чем на порядок. При этом энергия активации температурной зависимости существенно не изменялась. Известно, что энергия активации температурных зависимостей проводимости неупорядоченных полупроводников, в основном, определяется положением уровня Ферми относительно уровня протекания носителей заряда. В свою очередь, положение уровня Ферми в значительной степени определяет концентрацию «свободных» носителей заряда. 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  $PbI_2$ .

Заметим, что представленная выше интерпретация полученных результатов основывалась на предположении об однородной структуре пленки по её толщине и поверхности после её отжига. В то же время, согласно [102], выделение с поверхности пленки при отжиге перовскита молекул метиламмония может привести к неоднородному по толщине двухфазному составу пленки. Возможность этого демонстрирует рисунок ниже (Рисунок 3.35), на котором показана фотография исследованного образца после отжига при  $T_a= 160$  °С.

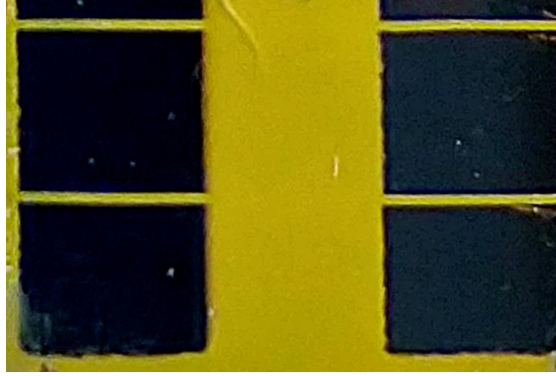


Рисунок 3.35. Фотография образца после его отжига при  $T_a = 160\text{ }^\circ\text{C}$

Как видно из фотографии, в областях, которые были покрыты золотыми контактами, в результате отжига цвет пленки не изменился. Это может свидетельствовать о том, что в этих местах в результате отжига не произошло существенного выделения иодида свинца из пленки и, соответственно, изменения состава пленки. Наличие перовскита под контактами и возможность существования «обогащенного» перовскитом слоя вблизи подложки может привести наблюдаемому вкладу перовскита в фотопроводимость пленок, отожженных при высоких температурах. Возможность реализации данного эффекта требует дальнейших исследований.

Авторами работы [107] было проведено исследование диффузии золота в перовскит структурах с сэндвич-конфигурацией контактов. Было обнаружено, что уже при  $70\text{ }^\circ\text{C}$  происходит диффузия золота с контактов. Однако, спектральная зависимость пропускания образца не изменилась после диффузии, что может говорить об отсутствии влияния золота на оптические свойства. Несмотря на данный результат, наши измерения были проведены при более высоких температурах отжига, и влияние золота может быть существенным.

### **3.8 Кинетика нарастания и спада фотопроводимости и спектральная фоточувствительность фотодетекторов на основе пленок перовскита $\text{MAPbI}_3$**

В литературе можно встретить большое количество работ, посвященных исследованию параметров фотодетекторов на основе как монокристаллического,

так и микрокристаллического перовскита  $\text{MAPbI}_3$  [108]. В настоящее время достигнуты результаты по кинетике нарастания и спада фотопроводимости – от 10 мс до 100 нс, а величина спектральной фоточувствительности достигает нескольких десятков А/Вт. Однако, при создании таких фотодетекторов используются высокотехнологичные установки, сложные структуры самого фотодетектора, а также высокие напряженности электрического поля и интенсивности падающего света.

Несмотря на большое количество научных работ, в том числе обзорных [108–111], 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  $\text{MAPbI}_3$  были изготовлены одноступенчатым методом из  $\text{MAI}$  и  $\text{PbI}_2$  [80]. Образованные пленки перовскита имели толщину  $\sim 350$  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 –  $5,32 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ . Схема одного из семи звеньев маски для напыления контактов фотоприемника представлена на рисунке ниже (Рисунок 3.36). Поверхность изготовленных фотодетекторов не была покрыта защитным слоем.

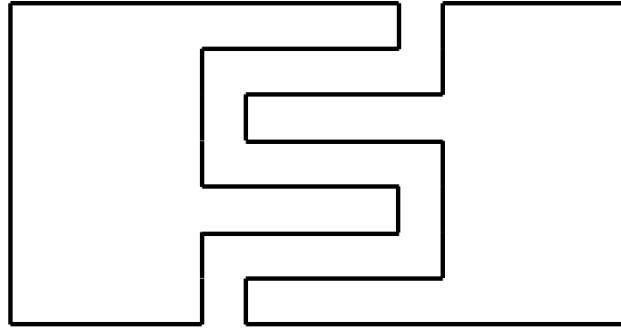


Рисунок 3.36. Схема одного звена маски для нанесения контактов во встречноштырьевой конфигурации

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) ФП1, в котором в качестве материала контактов было выбрано золото, была исследована при электрических полях до 300 В/см и во всем исследуемом диапазоне была линейна. Использование алюминия в качестве контактов для фотодетектора ФП2 на основе перовскита приводит к образованию диода Шоттки, и, как следствие, к нелинейности ВАХ. Нелинейная ВАХ фотодетектора является негативным фактором, ставящим под сомнение применение данной конфигурации фотоприемника. Однако, существуют различные задачи, в которых не принципиален данный факт.

Одной из ключевых характеристик любого фотодетектора является спектральная зависимость токовой фоточувствительности  $S_I$ . Данный параметр определяется соотношением:

$$S_I = \frac{I_{ph} - I_d}{P \cdot S} \quad (3.4)$$

где  $I_{ph}$  - ток через прибор при освещении,  $I_d$  - ток в темноте,  $P$  - плотность мощности падающего освещения,  $S$  - площадь чувствительной области фотодетектора.

Для ФП1 и ФП2 были получены спектральные зависимости фоточувствительности при напряженности электрического поля  $\sim 80$  В/см (Рисунок 3.37). В качестве источника освещения использовалась галогенная лампа накаливания. Для обоих фотодетекторов можно видеть резкое увеличение фоточувствительности 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 [112,113]. Однако, следует отметить, что в нашем случае использовалась тонкая пленка перовскита, обладающая микрокристаллической структурой, полученная достаточно простым одноступенчатым методом. Поэтому величина фоточувствительности ниже, чем в работе [113], в которой исследования проводились на монокристалле перовскита. К тому же, в данной работе величина напряженности электрического поля была в 5-10 раз выше, чем в нашем случае (из-за геометрии контактов). Также, для ФП1 (кривая 1) было обнаружено, что атмосфера воздуха не влияет на проводимость, несмотря на результаты измерений в работе [114].

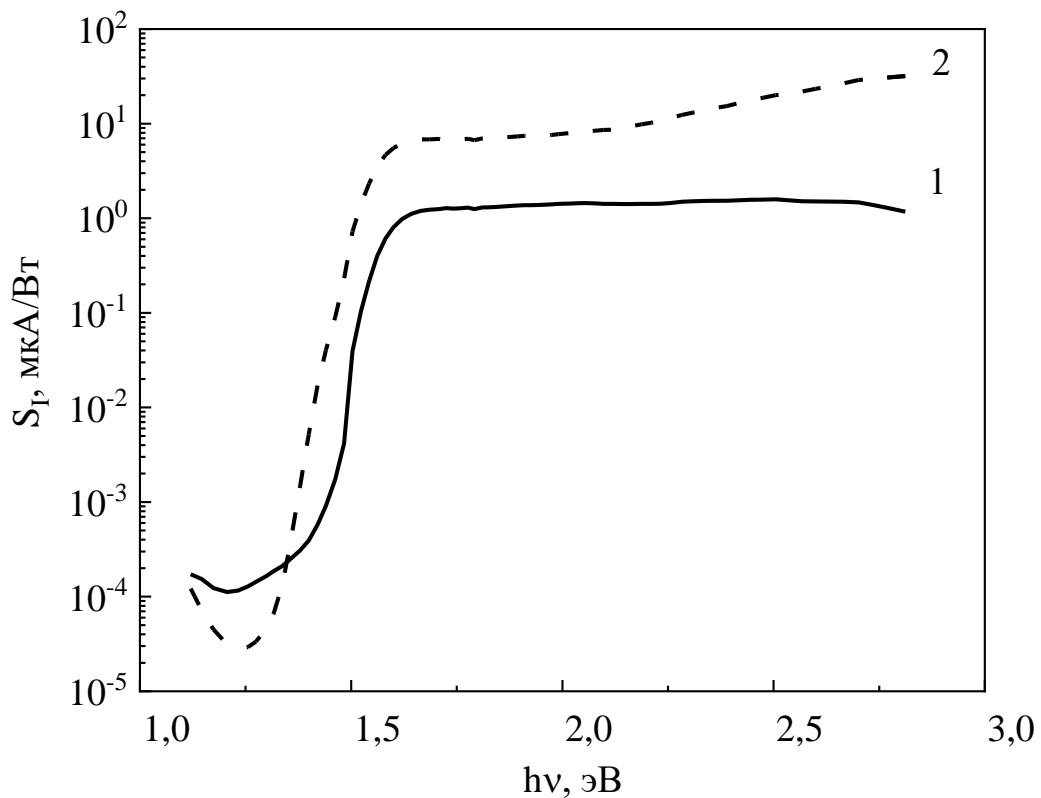


Рисунок 3.37. Спектры токовой фоточувствительности ФП1 (кривая 1) и ФП2 (кривая 2)

Помимо спектральной зависимости фоточувствительности важным параметром работы фотодетекторов является люкс-амперная характеристика (ЛАХ). На рисунке ниже (Рисунок 3.38) представлена данная зависимость для ФП1.

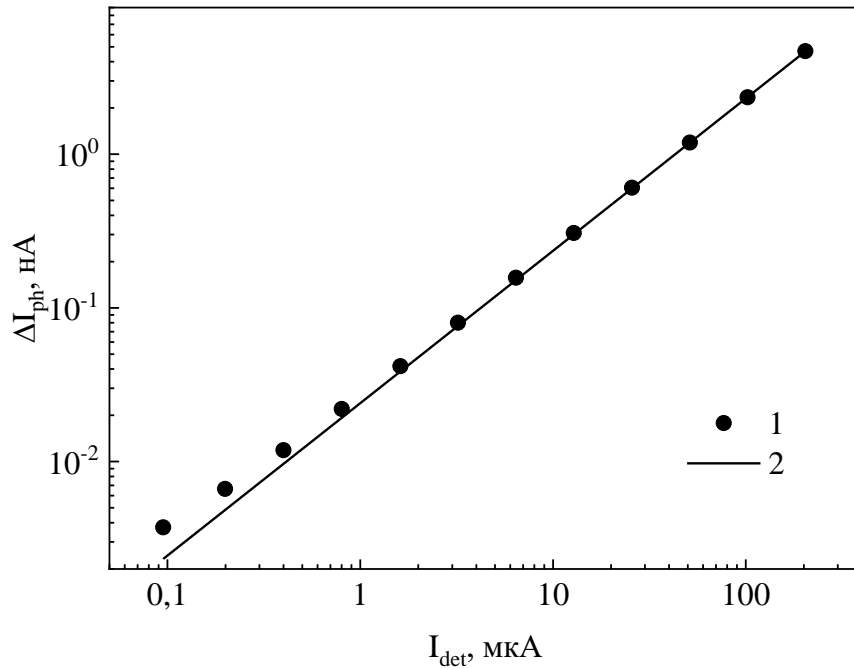


Рисунок 3.38. Люкс-амперная характеристика ФП1

Зависимость, представленная на рисунке выше (Рисунок 3.38), была получена при освещении фотодетектора светом с энергией кванта 1,8 эВ (межзонное поглощение). В зависимости от интенсивности падающего света изменялся фототок  $\Delta I_{ph}$ , протекающий через фотодетектор. Данная зависимость была аппроксимирована в программе Origin 9 степенной функцией, для которой справедливо:

$$\Delta I_{ph} \sim I^\gamma \quad (3.5)$$

где  $I$  — интенсивность падающего света,  $\gamma$  — показатель степени. В результате аппроксимации степенной функцией, показатель  $\gamma$  равен 1, что означает линейную ЛАХ. Линейность характеристики указывает на то, что в данном материале преобладает мономолекулярный тип рекомбинации носителей заряда. Линейная ЛАХ является достоинством работы такого фотоприемника.

Другой важной характеристикой фотодетектора являются времена нарастания и спада фотопроводимости. Данные параметры для ФП1 и ФП2 (Рисунок 3.39) 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. Аппроксимация полученных зависимостей удельной фотопроводимости от времени производилась в Origin согласно Формуле 3.6.

$$\Delta\sigma_{ph} = \Delta\sigma_{ph0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.6)$$

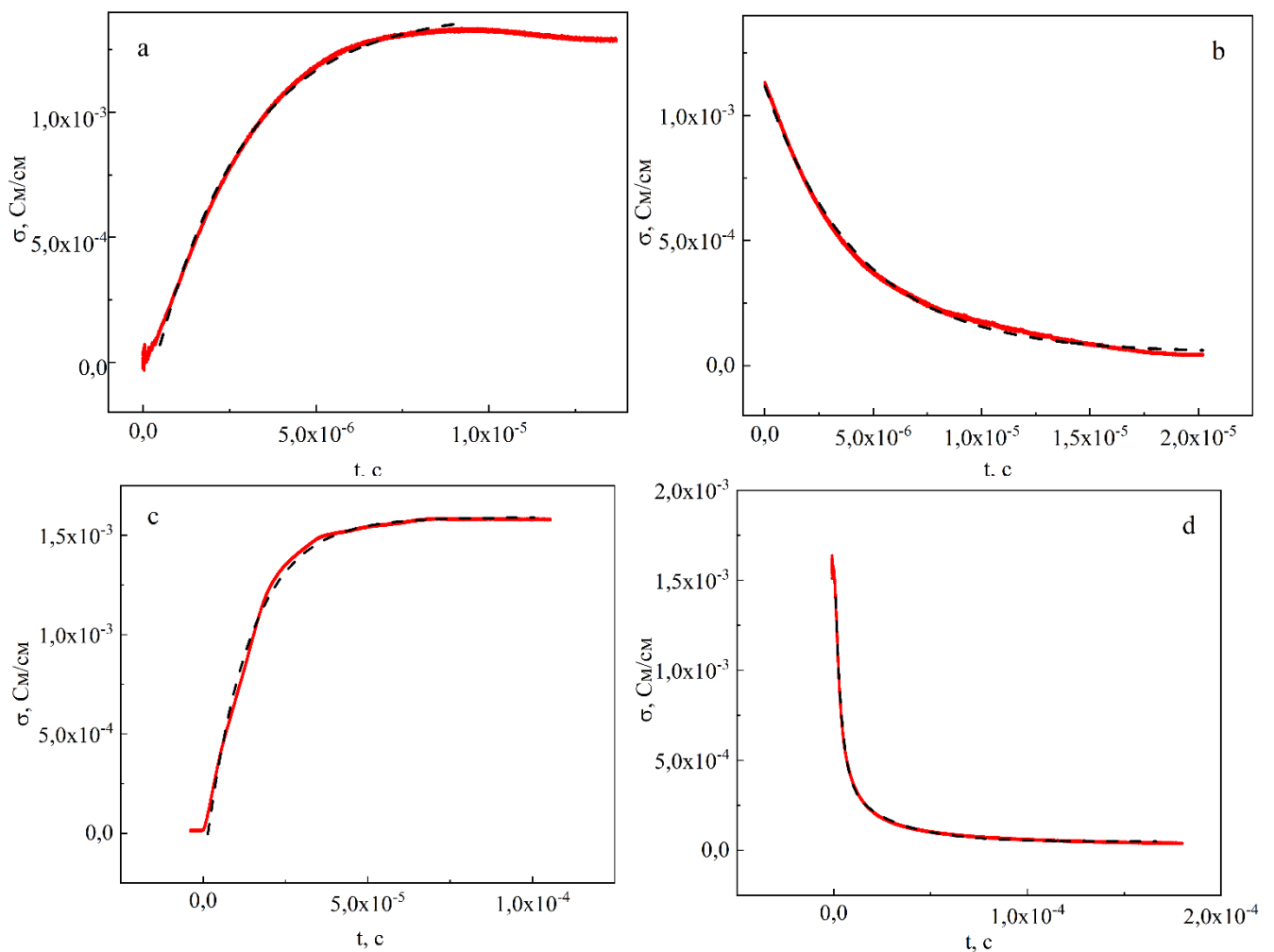


Рисунок 3.39. Временные зависимости нарастания и спада фотопроводимости ФП2 (а – нарастание, б – спад) и ФП1 (с – нарастание, d – спад). Сплошная красная кривая – эксперимент, черная пунктирная - аппроксимация

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 [A13]. На рисунке выше (Рисунок 3.39) также представлены полученные программой Origin аппроксимации данных экспериментальных зависимостей, обозначенные пунктирными линиями. Таким образом, анализируя экспериментальные зависимости, были получены результаты, представленные в Таблице 3.1.

**Таблица 3.1. 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. Также данные значения находятся на уровне величин, представленных в работе [115], в которой структура прибора была более сложной, а также в работе [116], в которой проводимость осуществлялась в сэндвич конфигурации контактов, а не в планарной. 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 быстрдействие фотодетектора не является главным параметром.

Таким образом, были получены фотодетекторы на основе металлоорганических перовскитов, полученных наиболее доступным способом – одноступенчатым методом из жидкой фазы. 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 [A13].

## 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  $\text{PbI}_2$ . Постепенное увеличение температуры отжига приводит к увеличению доли фазы  $\text{PbI}_2$ , что отражается на спектральных зависимостях фотопроводимости материала. Увеличение доли данной фазы происходит за счет необратимого разложения вследствие воздействия температуры перовскита на компоненты.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Yang W.S. et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells // *Science* (80-. ). 2017. Vol. 356, № 6345. P. 1376–1379.
2. Kojima A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 17. P. 6050–6051.
3. Glazer A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1972. Vol. 28, № 11. P. 3384–3392.
4. Green M.A., Ho-Baillie A., Snaith H.J. The emergence of perovskite solar cells // *Nat. Photonics.* 2014. Vol. 8, № 7. P. 506–514.
5. Even J. et al. Importance of Spin–Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4, № 17. P. 2999–3005.
6. Eperon G.E. et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, № 3. P. 982.
7. Onoda-Yamamuro N. et al. p-T phase relations of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = Cl, Br, I) crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* 1992. Vol. 53, № 2. P. 277–281.
8. Weller M.T. et al. Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, № 20. P. 4180–4183.
9. Poglitsch A., Weber D. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 1987. Vol. 87, № 11. P. 6373–6378.
10. Weller M.T. et al. Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, № 20. P. 4180–4183.
11. Onoda-Yamamuro N., Matsuo T., Suga H. Calorimetric and IR spectroscopic studies of phase transitions in methylammonium trihalogenoplumbates (II)<sup>†</sup> // *J. Phys. Chem. Solids.* 1990. Vol. 51, № 12. P. 1383–1395.
12. Jeon N.J. et al. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells // *Nat. Mater.* 2014. Vol. 13, № 9. P. 897–903.

13. Nie W. et al. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains // *Science* (80-. ). 2015. Vol. 347, № 6221. P. 522–525.
14. Heo J.H. et al. Planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells with Constant 17.2% Average Power Conversion Efficiency Irrespective of the Scan Rate // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27, № 22. P. 3424–3430.
15. Yang Z. et al. High-Performance Fully Printable Perovskite Solar Cells via Blade-Coating Technique under the Ambient Condition // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, № 13. P. 1500328.
16. Kim J.H. et al. Enhanced Environmental Stability of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on Blade-Coating // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, № 4. P. 1401229.
17. Deng Y. et al. Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8, № 5. P. 1544–1550.
18. Li S.-G. et al. Inkjet printing of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> on a mesoscopic TiO<sub>2</sub> film for highly efficient perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3, № 17. P. 9092–9097.
19. Wei Z. et al. Inkjet Printing and Instant Chemical Transformation of a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> /Nanocarbon Electrode and Interface for Planar Perovskite Solar Cells // *Angew. Chemie.* 2014. Vol. 126, № 48. P. 13455–13459.
20. Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition // *Nature.* 2013. Vol. 501, № 7467. P. 395–398.
21. Malinkiewicz O. et al. Metal-Oxide-Free Methylammonium Lead Iodide Perovskite-Based Solar Cells: the Influence of Organic Charge Transport Layers // *Adv. Energy Mater.* 2014. Vol. 4, № 15. P. 1400345.
22. Momblona C. et al. Efficient vacuum deposited p-i-n and n-i-p perovskite solar cells employing doped charge transport layers // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9, № 11. P. 3456–3463.
23. Calió L. et al. Vacuum deposited perovskite solar cells employing dopant-free triazatruxene as the hole transport material // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2017. Vol. 163. P. 237–241.
24. Lee W.-H. et al. Boosting thin-film perovskite solar cell efficiency through vacuum-deposited sub-nanometer small-molecule electron interfacial layers // *Nano Energy.* 2017. Vol. 38. P. 66–71.
25. Ghosh S., Mishra S., Singh T. Antisolvents in Perovskite Solar Cells: Importance, Issues, and

- Alternatives // *Adv. Mater. Interfaces*. 2020. Vol. 7, № 18. P. 2000950.
26. Brivio F. et al. Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2014. Vol. 89, № 15.
  27. Borriello I., Cantele G., Ninno D. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77, № 23. P. 235214.
  28. Chang Y.H., Park C.H., Matsuishi K. First-principles study of the structural and the electronic properties of the lead-halide-based inorganic-organic perovskites  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$  and  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) // *J. Korean Phys. Soc.* 2004. Vol. 44. P. 889–893.
  29. Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Superior Photovoltaic Properties of Lead Halide Perovskites: Insights from First-Principles Theory // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, № 10. P. 5253–5264.
  30. Even J. et al. Solid-State Physics Perspective on Hybrid Perovskite Semiconductors // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, № 19. P. 10161–10177.
  31. Brivio F., Walker A.B., Walsh A. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles // *APL Mater.* 2013. Vol. 1, № 4. P. 042111.
  32. Herz L.M. Charge-Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Metal Halide Perovskites // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2016. Vol. 67, № 1. P. 65–89.
  33. Stranks S.D. et al. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber // *Science* (80-. ). 2013. Vol. 342, № 6156. P. 341–344.
  34. Kim G.Y. et al. Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition // *Nat. Mater.* 2018. Vol. 17, № 5. P. 445–449.
  35. Chin X.Y. et al. Lead iodide perovskite light-emitting field-effect transistor // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6, № 1. P. 7383.
  36. Giorgi G. et al. Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4, № 24. P. 4213–4216.
  37. Herz L.M. Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits // *ACS Energy Lett.* 2017. Vol. 2, № 7. P. 1539–1548.



38. Slonopas A. et al. Charge transport in bulk CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite // *J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 119, № 7.
39. Kong W. et al. Characterization of an abnormal photoluminescence behavior upon crystal-phase transition of perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, № 25. P. 16405–16411.
40. Chen T. et al. Rotational dynamics of organic cations in the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, № 46. P. 31278–31286.
41. Gebremichael B., Alemu G., Tessema Mola G. Conductivity of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> thin film perovskite stored in ambient atmosphere // *Phys. B Condens. Matter.* 2017. Vol. 514. P. 85–88.
42. Comin R. et al. Structural, optical, and electronic studies of wide-bandgap lead halide perovskites // *J. Mater. Chem. C.* 2015. Vol. 3, № 34. P. 8839–8843.
43. D’Innocenzo V. et al. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5, № 1. P. 3586.
44. Ponseca C.S. et al. Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 14. P. 5189–5192.
45. De Wolf S. et al. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 6. P. 1035–1039.
46. Yang Y. et al. Comparison of Recombination Dynamics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Films: Influence of Exciton Binding Energy // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 23. P. 4688–4692.
47. Elliott R.J. Intensity of optical absorption by excitons // *Phys. Rev.* 1957. Vol. 108, № 6. P. 1384–1389.
48. Shi D. et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals // *Science (80-. )*. 2015. Vol. 347, № 6221. P. 519–522.
49. Kim J., Chung C.-H., Hong K.-H. Understanding of the formation of shallow level defects from the intrinsic defects of lead tri-halide perovskites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, № 39. P. 27143–27147.
50. Wang J. et al. Revealing the properties of defects formed by CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> molecules in organic-

- inorganic hybrid perovskite MAPbBr<sub>3</sub> // *Appl. Phys. Lett.* 2017. Vol. 110, № 12. P. 123903.
51. Chen Y. et al. Extended carrier lifetimes and diffusion in hybrid perovskites revealed by Hall effect and photoconductivity measurements // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7, № 1. P. 12253.
  52. San G. et al. The phototransport in halide perovskites: From basic physics to applications // *J. Appl. Phys.* 2020. Vol. 127, № 8. P. 085103.
  53. Ng A. et al. Crystal Engineering for Low Defect Density and High Efficiency Hybrid Chemical Vapor Deposition Grown Perovskite Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8, № 48. P. 32805–32814.
  54. Dequilettes D.W. et al. Charge-Carrier Recombination in Halide Perovskites // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119, № 20. P. 11007–11019.
  55. Gordillo G., Otálora C.A., Reinoso M.A. Study of trapping and recombination processes in thin films of MAPbI<sub>3</sub>, MAPbI<sub>2</sub>Br and MAPbI<sub>2</sub>Cl through photoconductivity measurements // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2018. Vol. 29, № 5. P. 4276–4284.
  56. Sveinbjörnsson K. et al. Probing Photocurrent Generation, Charge Transport, and Recombination Mechanisms in Mesostuctured Hybrid Perovskite through Photoconductivity Measurements // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 21. P. 4259–4264.
  57. Hutter E.M. et al. Direct-indirect character of the bandgap in methylammonium lead iodide perovskite // *Nat. Mater.* 2017. Vol. 16, № 1. P. 115–120.
  58. Li D. et al. Size-dependent phase transition in methylammonium lead iodide perovskite microplate crystals // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7, № 1. P. 11330.
  59. Jiang Y. et al. Temperature dependent optical properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite by spectroscopic ellipsometry // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 108, № 6. P. 061905.
  60. Jeon N.J. et al. Thermally activated, light-induced electron-spin-resonance spin density reflected by photocurrents in a perovskite solar cell // *Appl. Phys. Lett.* 2019. Vol. 114, № 1.
  61. Phuong L.Q. et al. Free Excitons and Exciton-Phonon Coupling in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Single Crystals Revealed by Photocurrent and Photoluminescence Measurements at Low Temperatures // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7, № 23. P. 4905–4910.
  62. Pisoni A. et al. Metallicity and conductivity crossover in white light illuminated CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite. 2016.

63. Azulay D. et al. On the influence of multiple cations on the in-gap states and phototransport properties of iodide-based halide perovskites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. Vol. 20, № 37. P. 24444–24452.
64. Kwak K. et al. An atomistic mechanism for the degradation of perovskite solar cells by trapped charge // *Nanoscale*. 2019. Vol. 11, № 23. P. 11369–11378.
65. Chauhan A.K., Kumar P. Degradation in perovskite solar cells stored under different environmental conditions // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2017. Vol. 50, № 32. P. 325105.
66. Jiang C. et al. Air molecules in  $\text{XPbI}_3$  (X=MA, FA, Cs) perovskite: A degradation mechanism based on first-principles calculations // *J. Appl. Phys.* 2018. Vol. 124, № 8. P. 085105.
67. Aristidou N. et al. Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells // *Nat. Commun.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 15218.
68. Nickel N.H. et al. Unraveling the Light-Induced Degradation Mechanisms of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Films // *Adv. Electron. Mater.* 2017. Vol. 3, № 12. P. 1700158.
69. Misra R.K. et al. Temperature- and component-dependent degradation of perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 3. P. 326–330.
70. Abdelmageed G. et al. Mechanisms for light induced degradation in  $\text{MAPbI}_3$  perovskite thin films and solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 109, № 23. P. 233905.
71. Gottesman R., Zaban A. Perovskites for Photovoltaics in the Spotlight: Photoinduced Physical Changes and Their Implications // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49, № 2. P. 320–329.
72. Nie W. et al. Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7, № 1. P. 11574.
73. DeQuilettes D.W. et al. Photo-induced halide redistribution in organic-inorganic perovskite films // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7, № 1. P. 11683.
74. Joshi P.H. et al. The physics of photon induced degradation of perovskite solar cells // *AIP Adv.* 2016. Vol. 6, № 11. P. 115114.
75. Li Y. et al. Photocharge accumulation and recombination in perovskite solar cells regarding device performance and stability // *Appl. Phys. Lett.* 2018. Vol. 112, № 5. P. 053904.
76. Wang C. et al. Degradation behavior of planar heterojunction  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells // *Synth. Met.* 2017. Vol. 227. P. 43–51.

77. Dao Q.D. et al. Study on degradation mechanism of perovskite solar cell and their recovering effects by introducing CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I layers // *Org. Electron.* 2017. Vol. 43. P. 229–234.
78. Ahn N. et al. Trapped charge-driven degradation of perovskite solar cells // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7, № 1. P. 13422.
79. Vaněček M. et al. Density of the gap states in undoped and doped glow discharge a-Si:H // *Sol. Energy Mater.* 1983. Vol. 8, № 4. P. 411–423.
80. Saranin D.S. et al. Tris(ethylene diamine) nickel acetate as a promising precursor for hole transport layer in planar structured perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. C.* 2018. Vol. 6, № 23. P. 6179–6186.
81. Wang Q. et al. Qualifying composition dependent p and n self-doping in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105, № 16. P. 163508.
82. Emrul Kayesh M. et al. Influence of anti-solvents on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films surface morphology for fabricating efficient and stable inverted planar perovskite solar cells // *Thin Solid Films.* 2018. Vol. 663. P. 105–115.
83. Xiao Z. et al. Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells // *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 2016. Vol. 101. P. 1–38.
84. Saba M. et al. Correlated electron-hole plasma in organometal perovskites // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5, № 1. P. 5049.
85. Veldhuis S.A. et al. Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28, № 32. P. 6804–6834.
86. Green M.A. et al. Optical Properties of Photovoltaic Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 23. P. 4774–4785.
87. Wright A.D. et al. Band-Tail Recombination in Hybrid Lead Iodide Perovskite // *Adv. Funct. Mater.* 2017. Vol. 27, № 29. P. 1700860.
88. Emin S. et al. Charge carrier transport in polycrystalline CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite thin films in a lateral direction characterized by time-of-flight photoconductivity // *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 220. P. 182–189.
89. Domanski K. et al. Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells // *ACS Nano.* 2016. Vol. 10, № 6. P. 6306–6314.

90. Irkhin P., Najafov H., Podzorov V. Steady-state photoconductivity and multi-particle interactions in high-mobility organic semiconductors // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, № 1. P. 15323.
91. Dar M.I. et al. Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites // *Sci. Adv.* 2016. Vol. 2, № 10. P. e1601156.
92. Dobrovolsky A. et al. Defect-induced local variation of crystal phase transition temperature in metal-halide perovskites // *Nat. Commun.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 34.
93. Milot R.L. et al. Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Thin Films // *Adv. Funct. Mater.* 2015. Vol. 25, № 39. P. 6218–6227.
94. Juarez-Perez E.J. et al. Photoinduced giant dielectric constant in lead halide perovskite solar cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 13. P. 2390–2394.
95. Onoda-Yamamuro N., Matsuo T., Suga H. Dielectric study of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) // *J. Phys. Chem. Solids.* 1992. Vol. 53, № 7. P. 935–939.
96. Davies C.L. et al. Bimolecular recombination in methylammonium lead triiodide perovskite is an inverse absorption process // *Nat. Commun.* 2018. Vol. 9, № 1. P. 293.
97. Quarti C. et al. The raman spectrum of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> hybrid perovskite: Interplay of theory and experiment // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 2. P. 279–284.
98. Ledinský M. et al. Raman spectroscopy of organic-inorganic halide perovskites // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 3. P. 401–406.
99. Pistor P. et al. Advanced Raman Spectroscopy of Methylammonium Lead Iodide: Development of a Non-destructive Characterisation Methodology // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, № 1. P. 35973.
100. Misra R.K. et al. Temperature- and component-dependent degradation of perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 3. P. 326–330.
101. Xing J. et al. Ultrafast ion migration in hybrid perovskite polycrystalline thin films under light and suppression in single crystals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, № 44. P. 30484–30490.
102. Cao D.H. et al. Remnant PbI<sub>2</sub>, an unforeseen necessity in high-efficiency hybrid perovskite-based solar cells? // *APL Mater.* 2014. Vol. 2, № 9. P. 091101.
103. Chen Q. et al. Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 7. P. 4158–4163.

104. Du T. et al. Formation, location and beneficial role of PbI<sub>2</sub> in lead halide perovskite solar cells // *Sustain. Energy Fuels*. 2017. Vol. 1, № 1. P. 119–126.
105. Kim Y.C. et al. Beneficial Effects of PbI<sub>2</sub> Incorporated in Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6, № 4. P. 1502104.
106. Barbé J. et al. Localized effect of PbI<sub>2</sub> excess in perovskite solar cells probed by high-resolution chemical-optoelectronic mapping // *J. Mater. Chem. A*. 2018. Vol. 6, № 45. P. 23010–23018.
107. Bi C. et al. Understanding the formation and evolution of interdiffusion grown organolead halide perovskite thin films by thermal annealing // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2, № 43. P. 18508–18514.
108. Wang Y. et al. Metal halide perovskite photodetectors: Material features and device engineering // *Chinese Phys. B*. 2019. Vol. 28, № 1. P. 018502.
109. Miao J., Zhang F. Recent progress on highly sensitive perovskite photodetectors // *J. Mater. Chem. C*. 2019. Vol. 7, № 7. P. 1741–1791.
110. Xie C. et al. Perovskite-Based Phototransistors and Hybrid Photodetectors // *Adv. Funct. Mater.* 2020. Vol. 30, № 20. P. 1903907.
111. Mei F. et al. Recent progress in perovskite-based photodetectors: The design of materials and structures // *Adv. Phys. X*. 2019. Vol. 4, № 1. P. 1592709.
112. Yao F. et al. Molecular engineering of perovskite photodetectors: Recent advances in materials and devices // *Mol. Syst. Des. Eng.* 2018. Vol. 3, № 5. P. 702–716.
113. Lian Z. et al. High-Performance Planar-Type Photodetector on (100) Facet of MAPbI<sub>3</sub> Single Crystal // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, № 1. P. 16563.
114. Amasev D. V., Tameev A.R., Kazanskii A.G. Features of the Temperature Dependences of the Photoconductivity of Organometallic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Films // *Semiconductors*. 2019. Vol. 53, № 12. P. 1597–1602.
115. Li F. et al. Ambipolar solution-processed hybrid perovskite phototransistors // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6, № 1. P. 8238.
116. Dong R. et al. High-Gain and Low-Driving-Voltage Photodetectors Based on Organolead Triiodide Perovskites // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27, № 11. P. 1912–1918.

## Приложение А

### 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  $\text{mapbI}_3$  / Е. М. Перченко, К. А. Савин, Д. В. Амасев // Ученые записки физического факультета Московского Университета. — 2018. — № 4.
- A5. Temperature and spectral dependence of  $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbI}_3$  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  $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbI}_3$  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  $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbI}_3$  / 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.



## Благодарности

В заключение хочу выразить глубокую благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук Михалевичу Владиславу Георгиевичу за всестороннюю помощь, поддержку и переданный опыт.

Особую благодарность выражаю доктору физико-математических наук Казанскому Андрею Георгиевичу за научные консультации и постановку интересных задач в ходе научной деятельности.

Также выражаю благодарность С.А. Козюхину, А.Р. Тамееву, П.А. Форшу, М.Н. Мартышову, Е.В. Кривогиной, К.А. Савину и Ш.Р. Сайтову за сотрудничество.

Выражаю особую благодарность родителям В.П. Амасеву и З.П. Амасевой.