

Электрические свойства пленок металлоорганических перовскитов

© А.М. Ершова^{1,2}, М.К. Овезов¹, И.П. Щербаков¹, А.Н. Алешин^{1,¶}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет „ЛЭТИ“,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 сентября 2018 г.)

Исследованы электрические свойства пленок металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Для образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ были измерены вольтамперные характеристики в диапазоне температур 300–80 К, из которых были определены температурные зависимости удельного сопротивления, $\rho(T)$, имеющие характерные точки перегиба в области 160–240 К. Были найдены энергии активации носителей заряда до и после точек перегиба. Предполагается, что наблюдаемые особенности в температурных зависимостях удельного сопротивления (температура точек перегиба) коррелируют с температурами фазовых переходов из тетрагональной в орторомбическую фазы для двух исследованных металлоорганических перовскитов ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

Авторы благодарны И.Н. Трапезниковой за помощь в измерении спектров поглощения.

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47121.247

1. Введение

Материалы на основе металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ ($M = \text{Pb}, \text{Sn}$, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) привлекают большое внимание в связи с перспективами их использования в качестве активных слоев высокоэффективных солнечных элементов (СЭ) [1,2]. В 2018 г. к.п.д. СЭ на основе металлоорганических перовскитов достиг $\sim 23,3\%$ [3]. Такая высокая эффективность перовскитных СЭ стала возможна благодаря эффективному поглощению света в видимом спектральном диапазоне, сбалансированным транспортным свойствам и большой диффузионной длине носителей заряда в таких материалах. Все эти свойства делают материалы на основе металлоорганических перовскитов перспективными для применения в качестве активных полупроводниковых слоев не только в СЭ, но и в полевых транзисторах, а также в светоизлучающих диодах нового поколения. Однако, несмотря на интенсивные исследования и большое количество публикаций на эту тему в мире, физические процессы, обуславливающие такую высокую эффективность СЭ на основе металлоорганических перовскитов, по-прежнему остаются до конца не выясненными. В этой связи исследование механизма транспорта носителей заряда в таких материалах в широком диапазоне температур является важной и актуальной задачей. Обзор работ связанных с исследованием свойств, в том числе, механизма транспорта в различных металлоорганических перовскитах был сделан авторами работы [4]. В работе [5] были исследованы зависимости удельного сопротивления, $\rho(T)$, образцов различных металлоорганических перовскитов, включая $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, при низких температурах. Полученные зависимости $\rho(T)$ имели активационный характер и были типичны для зависимо-

стей $\rho(T)$ в нелегированных полупроводниках, однако демонстрировали значительный гистерезис при температурном циклировании — охлаждении и последующем нагреве. Авторами было сделано предположение, что наблюдаемый в металлоорганических перовскитах гистерезис $\rho(T)$ возникает вследствие структурных фазовых переходов в таких материалах. Аналогичные результаты, но в более узком диапазоне температур (200–320 К) были получены в работе [6] для кристаллических и поликристаллических образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Ранее было показано, что в металлоорганических перовскитах на основе метиламмония ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) наблюдаются структурные фазовые переходы с изменением температуры из-за молекулярного движения катиона метиламмония относительно оси кристалла [2]. Вследствие этого MAPbX_3 имеет температурно-зависимую кристаллическую структуру, в которой с понижением температуры были обнаружены фазовые переходы из кубической через тетрагональную в орторомбическую фазу. Фактически структурные фазовые переходы могут оказывать влияние как на ВАХ, так и на температурные зависимости $\rho(T)$ металлоорганических перовскитов при температурах, близких к температурам фазовых переходов по аналогии с температурными зависимостями полевой подвижности, полученными ранее для пленок MAPbX_3 в работе [7]. Недавно нами были исследованы электронные свойства полевых транзисторных структур на основе пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ [8] и температурные зависимости полевой подвижности в композитных пленках на основе проводящего полимера — полифлуорена и нанокристаллов перовскитов CsPbI_3 , имеющие также активационный характер [9]. Однако детальных исследований температурных зависимостей удельного сопротивления пленок

МАРbX₃ вблизи температур структурных фазовых переходов до настоящего времени не проводилось.

Целью настоящей работы являлось исследование электрических свойств пленок металлоорганических перовскитов CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃ в диапазоне температур 300–80 К для определения особенностей транспорта носителей заряда в таких структурах.

Были измерены вольтамперные характеристики пленок CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃ и определены температурные зависимости удельного сопротивления, $\rho(T)$, имеющие характерные точки перегиба в области 160–240 К. Проведена оценка энергии активации носителей заряда до и после точек перегиба. Установлено, что наблюдаемые особенности в температурных зависимостях удельного сопротивления вблизи температуры точек перегиба коррелируют с температурами фазовых переходов из тетрагональной в орторомбическую фазы для двух исследованных металлоорганических перовскитов (CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃).

2. Объекты и методы исследования

Для приготовления образцов были использованы порошки металлоорганических перовскитов CH₃NH₃PbBr₃ с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 2.3$ eV и CH₃NH₃PbI₃ с $E_g \sim 1.55$ eV, приобретенные у компании Xi'an Polymer Light Technology Corp. и примененные без дополнительной обработки. На рис. 1 показана структура металлоорганических перовскитов — CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃ (общепринятые обозначения — MAPbBr₃ и MAPbI₃) [2] использованных в нашей работе. Были изготовлены образцы пленок CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃ имеющие структуру n-Si/SiO₂/Au/CH₃NH₃PbBr₃(CH₃NH₃PbI₃)/Au. В качестве подложки

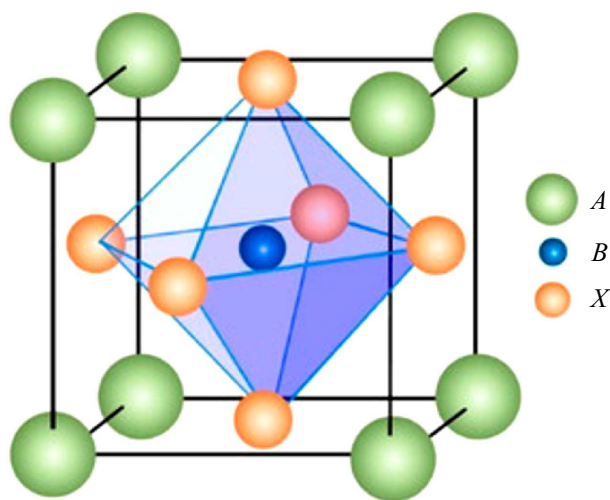


Рис. 1. Кристаллическая структура ABX₃: A представляет собой органический катион, B — тяжелый металл и X — галоген. В нашем случае рассматривается соединение CH₃NH₃PbX₃, где X = Br или I).

использовались пластины сильно легированного n⁺ кремния с термически выращенным слоем SiO₂ толщиной 200 nm в качестве диэлектрика с нанесенными методом термического испарения золотыми электродами. Расстояние между золотыми электродами составляло ~ 15 μ m, ширина электродов ~ 1 mm. Порошки CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃ растворялись в DMA — N, N-Dimethylacetamide, затем растворы перемешивались ультразвуком в течение 10 min на ультразвуковой мешалке Bandelin Sonopuls HD 2070 ($f \sim 20$ kHz). Полученные растворы наносились на подложки Si/SiO₂ с Au электродами методами полива или центрифугирования (при 3000 rpm). Нанесенные таким образом пленки высушивались при 100°C в атмосфере N₂ в течение 15 min. Толщина пленок полученных методом полива составляла ~ 0.3 – 1.3 μ m согласно результатам атомно-силовой микроскопии (АСМ). Спектры поглощения пленок металлоорганических перовскитов нанесенных на кварцевые подложки (толщина ~ 1 μ m) исследовались с помощью спектрометра Cary-50 (Varian). Морфология пленок исследовалась с помощью АСМ — P47-Solver NT-MDT. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок возбуждались с помощью ультрафиолетового светодиода LED UVTOP280TO39HS с длиной волны излучения 285 nm. Излучение светодиода пропускалось через ультрафиолетовый фильтр UFS-8 и фокусировалось на поверхности образца при помощи кварцевой линзы с углом $\sim 10^\circ$ относительно нормали к поверхности образца в пятно диаметром ~ 2 mm. Спектры ФЛ регистрировались высокочувствительным волоконно-оптическим спектрометром со сверхмалым световым рассеянием „AVANTES“ — AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM, работающим в спектральном диапазоне 322–1100 nm со спектральным разрешением 4 nm. Вольтамперные характеристики (ВАХ) пленок CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃, помещенных на держателе оптического проточного азотного криостата со стабилизацией температуры OPTCRYO198, измерялись в атмосфере азота в темноте при температуре 100–300 К с использованием автоматизированной измерительной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487. Напряжение варьировалось с переменным шагом в пределах от -5 до $+5$ V. Электрические контакты к образцам изготовлялись с использованием серебряной проволоки, которая крепилась к металлическим электродам серебряной пастой.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены спектры поглощения (1, 2) и ФЛ (3, 4) пленок металлоорганических перовскитов CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃ соответственно измеренные при 300 К. Как видно из рис. 2, спектр поглощения пленки CH₃NH₃PbBr₃ имеет край поглощения в спектральном интервале ~ 530 – 540 nm, что хорошо согласуется с его шириной запрещенной зоны $E_g \sim 2.3$ eV. Спектр ФЛ того же образца лежит

в спектральной области $\sim 500\text{--}600\text{ nm}$. Для пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ край поглощения варьируется в спектральном диапазоне $\sim 750\text{--}760\text{ nm}$, а его спектр ФЛ лежит

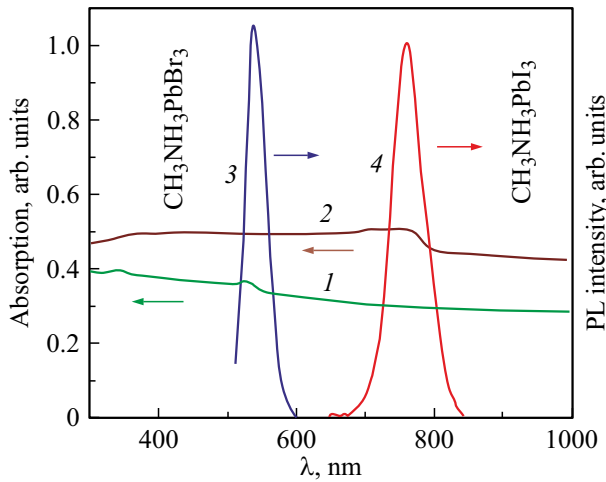


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 2) и ФЛ (3, 4) для пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ соответственно.

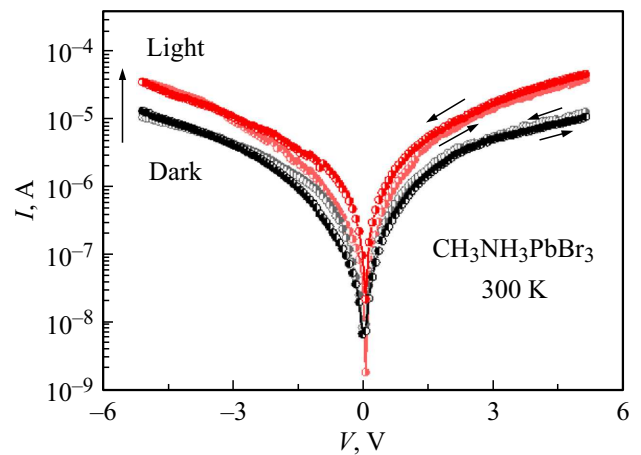


Рис. 4. Вольтамперная характеристика $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ в темноте и при облучении белым светом.

в области $\sim 700\text{--}850\text{ nm}$ и имеет максимум, который хорошо согласуется с положением края поглощения с $T_g \sim 1.55\text{ eV}$.

Результаты анализа исследуемых пленок методом АСМ указывают на то, что толщина пленок, полученных методом полива, составила $\sim 0.3\ \mu\text{m}$ для MAPbBr_3 и $\sim 1.3\ \mu\text{m}$ для MAPbI_3 . Исследованные пленки имеют неоднородную морфологию, которая характеризуется наличием микрокристаллитов с ярко выраженными границами, при этом средний диаметр микрокристаллитов для обоих образцов варьируется в пределах $\sim 400\text{--}800\text{ nm}$, а их высота — в пределах $\sim 30\text{--}80\text{ nm}$. Исследуемые пленки характеризуются значительной шероховатостью (Root Mean Square, Rq), которая составила для пленок $\text{MAPbBr}_3 \sim 32\text{ nm}$, для пленок $\text{MAPbI}_3 \sim 139\text{ nm}$.

На рис. 3, *a, b* показаны типичные ВАХ при прямом и обратном смещении $\sim 1\text{ V}$ для пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (*a*) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (*b*) при различных температурах, К: 1 — 280; 2 — 240; 3 — 260; 4 — 180. Как видно из рис. 3, *a, b*, пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ имеют меньшее сопротивление по сравнению с $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ а также значительно меньший гистерезис ВАХ во всем диапазоне температур. На рис. 4 представлены типичные ВАХ исследованных образцов измеренные при 300 К в темноте и при освещении имитатором солнечного света с длиной волны в диапазоне 300–700 нм. Как следует из рис. 4, исследуемые пленки являются светочувствительными, так как наблюдается значительный рост тока при облучении образца белым светом: для пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ток увеличился приблизительно в 5 раз, а для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ — приблизительно в 3 раза. Зонные диаграммы для металлоорганических перовскитов MAPbI_3 (*a*) и MAPbBr_3 (*b*) показаны на рис. 5, *a, b*. Как следует из зонных диаграмм, преобладающим механизмом транспорта в таких структурах является инжекция дырок из золотых электродов в пленки металлоорганических перовскитов.

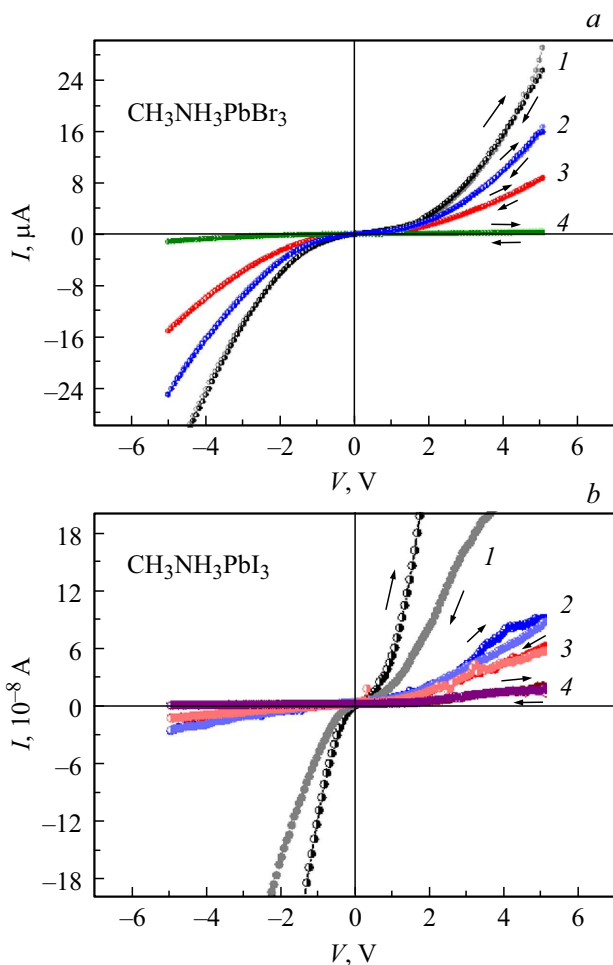


Рис. 3. Вольтамперные характеристики при прямом и обратном смещении для пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (*a*) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (*b*) при различных температурах, К: 1 — 280; 2 — 240; 3 — 260; 4 — 180.

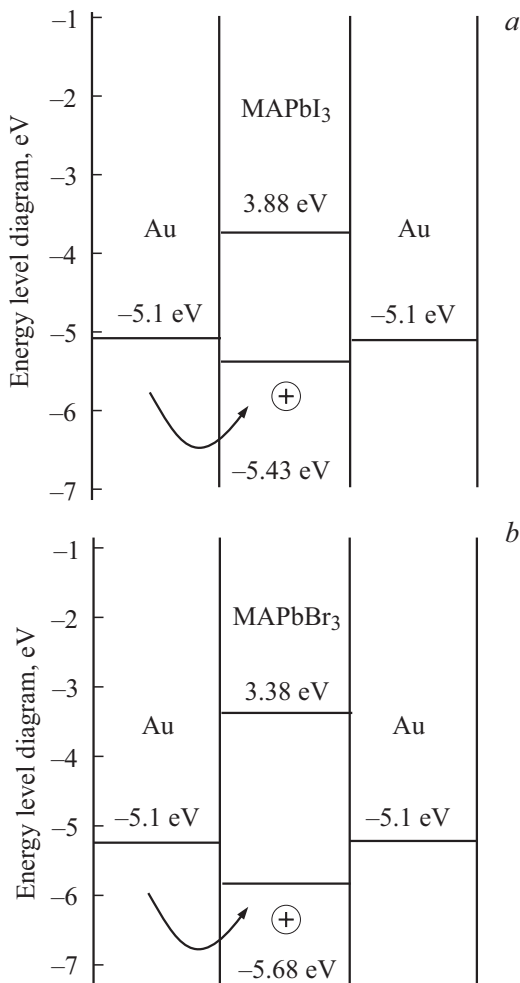


Рис. 5. Зонные диаграммы для а) MAPbBr₃ и б) MAPbI₃.

Для пленок CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃ по омическим участкам ВАХ, показанных на рис. 3, а, б, были рассчитаны температурные зависимости удельного сопротивления, $\rho(T)$, которые изображены на рис. 6, а, б. Как следует из рис. 6, а, б, зависимости $\rho(T)$ для исследованных образцов имеют активационный характер и могут быть описаны выражением

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(E_{\text{act}}/k_B T) \quad (1)$$

где E_{act} — энергия активации, T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Энергии активации, E_{act} , вычислялись из температурных зависимостей удельного сопротивления по формуле

$$E_{\text{act}} \text{ (meV)} = (200 \Delta \lg \rho) / (\Delta 1000/T), \quad (2)$$

где ρ — удельное сопротивление пленки; T — температура. Полученные E_{act} характеризуют энергию, необходимую для переноса электрона, в частности, из валентной зоны в зону проводимости, и являются характеристикой межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, чем больше рассчитанная E_{act} , тем большая энергия

требуется для активации носителей заряда (электронов и дырок) участвующих в процессах транспорта.

Из приведенных графиков видно, что как для пленок CH₃NH₃PbBr₃, так и для пленок CH₃NH₃PbI₃ зависимости $\rho(T)$ носят активационный характер во всем интервале температур. При этом для обоих образцов при определенной температуре, T_i , наблюдается изменение в характере зависимостей $\rho(T)$, а именно, переход от большей (при $T = 300-160$ К) к меньшей (при $160-100$ К) энергии активации. Интервал температур такого перехода варьируется в интервале от 160 до 240 К. Например, для образца CH₃NH₃PbBr₃ T_i составила 160 К. При этом величины E_{act} для CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃ отличается примерно в два раза — энергия активации пленок CH₃NH₃PbBr₃ меньше, чем у CH₃NH₃PbI₃. Согласно нашим оценкам, для пленок CH₃NH₃PbBr₃ энергия активации в тетрагональной структуре составила $\Delta E_a \sim 121$ meV, а в орторомбической — $\Delta E_a \sim 54$ meV, тогда как для пленок CH₃NH₃PbI₃ было получено $\Delta E_a \sim 430$ meV в тетрагональной и $\Delta E_a \sim 189$ meV в орторомбической структу-

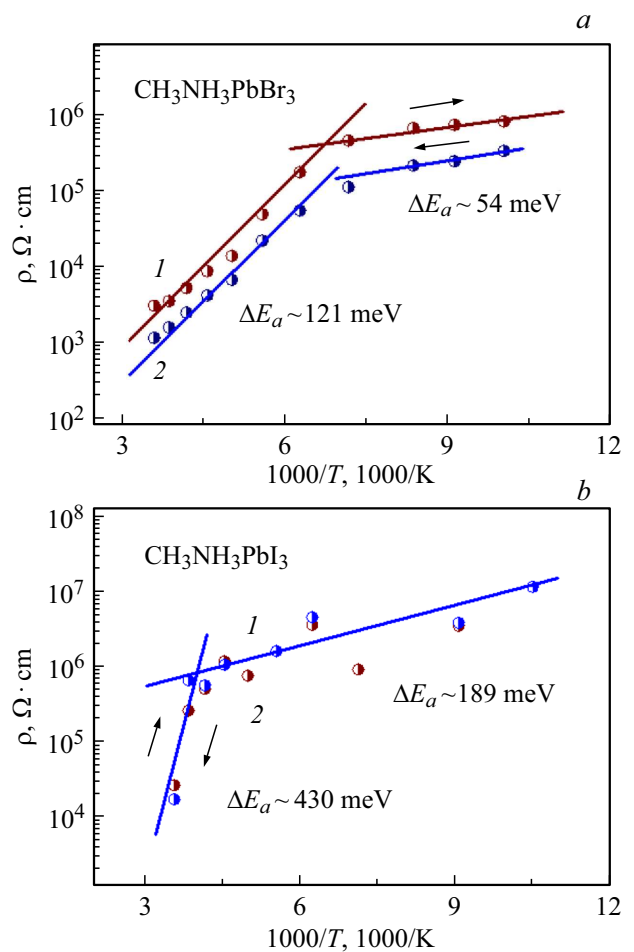


Рис. 6. Температурная зависимость удельного сопротивления для пленки CH₃NH₃PbBr₃ (а) и CH₃NH₃PbI₃ (б) при положительном (1) и отрицательном (2) напряжении (± 1 В) на образцах.

рах. Энергия активации пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ меньше, чем у $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, что, возможно, связано с более высокой концентрацией электрически активных примесей в этом материале и с меньшей способностью к окислению пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ по сравнению с $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Наблюдаемые в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ зависимости $\rho(T)$, как правило, объясняются термической активацией носителей с примесных уровней (при более высоких температурах) и прыжковой проводимостью внутри примесных уровней (при низких температурах) [7], а также вкладом поляронного транспорта в перенос носителей заряда в металлоорганических перовскитах [10]. Однако, как было отмечено ранее, MAPbX_3 имеет температурно-зависимую кристаллическую структуру, в которой с понижением температуры наблюдаются кубические \rightarrow тетрагональные \rightarrow орторомбические фазовые переходы [2]. Полученные в нашей работе характерные температуры, T_t , в определенной степени коррелируют с температурой фазового структурного перехода из тетрагональной в орторомбическую фазу при низких температурах (150–162 К) в исследованных пленках металлоорганических перовскитов. Это позволяет предположить, что наблюдаемый нами при понижении температуры переход в зависимости $\rho(T)$ при определенной T_t от большей к меньшей энергии активации, также как и гистерезис ВАХ, может быть связан со структурными фазовыми переходами в исследуемых пленках перовскитов MAPbX_3 . При этом изменение параметров решетки при низких температурах приводит к формированию микротрещин и изменению морфологии [5], что отражается и на транспортных свойствах.

4. Заключение

Получены образцы и исследованы электрические свойства пленок на основе растворимых металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Исследования ВАХ в зависимости от температуры показали, что в интервале 160–240 К с понижением температуры, при характерных температурах T_t , наблюдается значительное уменьшение энергии активации и рост удельного сопротивления пленок. Установлено, что в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ характерные энергии активации ниже, чем в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Предположено, что температуры T_t коррелируют с температурой фазовых структурных переходов из тетрагональной в орторомбическую фазу при низких температурах (150–162 К) в исследованных пленках перовскитов.

Список литературы

- [1] L.K. Ono, Y. Qi. *J. Phys. D* **51**, 093001 (2018).
- [2] H.S. Jung, N.-G. Park. *Small* **11**, 10 (2015).
- [3] National Renewable Energy Laboratory, Best Research Cell Efficiencies; <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>; accessed: August 2018.
- [4] A.K. Chilvery, A.K. Batra, B. Yang, K. Xiao, P. Guggilla, M.D. Aggarwal, R. Surabhi, R.B. Lal, J.R. Currie, B.G. Penn. *J. Photon. Energy* **5**, 057402 (2015).
- [5] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis. *Inorg. Chem.* **52**, 9019 (2013).
- [6] A. Pisoni, J. Jaćimović, O.S. Barišić, M. Spina, R. Gaál, L. Forró, E. Horváth. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2488 (2014).
- [7] S.P. Senanayak, B. Yang, T.H. Thomas, N. Giesbrecht, W. Huang, E. Gann, B. Nair, K. Goedel, S. Guha, X. Moya, C.R. McNeill, P. Docampo, A. Sadhanala, R.H. Friend, H. Sirringhaus. *Sci. Adv.* **3**, e1601935 (2017).
- [8] А.Н. Алешин, И.П. Щербakov, И.Н. Трапезникова, В.Н. Петров. *ФТТ* **58**, 1818 (2016).
- [9] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, E.V. Gushchina, L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov. *Organ. Electron.* **50**, 213 (2017).
- [10] M. Zhang, X. Zhang, L.-Y. Huang, H.-Q. Lin, G. Lu. *Phys. Rev. B* **96**, 195203 (2017).

Редактор Е.Ю. Флегонтова