

# Формирование двухфазной структуры в металлоорганическом перовските $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

© Д.В. Амасев<sup>1</sup>, В.Г. Михалевич<sup>1</sup>, А.Р. Тамеев<sup>2,3</sup>, Ш.Р. Саитов<sup>4</sup>, А.Г. Казанский<sup>4,¶</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, 620137 Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

¶ E-mail: kazanski@phys.msu.ru

Поступила в Редакцию 28 января 2020 г.

В окончательной редакции 5 февраля 2020 г.

Принята к публикации 5 февраля 2020 г.

Исследовано влияние отжига пленки металлоорганического перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  на его электрические, фотоэлектрические и оптические свойства. Показано, что отжиг при температуре  $T_a > 140^\circ\text{C}$  приводит к формированию двухфазной структуры, состоящей из перовскита и иодида свинца, относительное содержание которых зависит от условий отжига, в частности от температуры. Формирование  $\text{PbI}_2$  в структуре перовскита приводит к уменьшению проводимости и фотопроводимости материала. Проведенные исследования указывают на возможность формирования планарных структур, состоящих из полупроводниковых материалов с различными величинами запрещенных зон: 1.6 эВ ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) и 2.4 эВ ( $\text{PbI}_2$ ).

**Ключевые слова:** перовскиты, модификация отжигом, двухфазные пленки, фотопроводимость.

DOI: 10.21883/FTP.2020.06.49382.9358

## 1. Введение

В последние годы металлоорганические полупроводники со структурой перовскита привлекают к себе внимание в связи с большими возможностями создания на их основе эффективных тонкопленочных солнечных элементов. Одним из наиболее популярных материалов среди класса металлоорганических полупроводников является метиламмоний иодида свинца ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , MAPI). Структура этого металлоорганического полупроводника сформирована из атомов свинца, иода и органической молекулы метиламмония ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ). Исследования показали, что в ряде случаев в сформированной пленке MAPI присутствует  $\text{PbI}_2$ . Присутствие  $\text{PbI}_2$  в фотоактивном слое солнечного элемента (пленке перовскита) может быть вызвано как технологическими условиями получения материала [1], так и отжигом структуры при умеренной температуре ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) [2,3].

Было 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 некоторому увеличению эффективности солнечного элемента. Увеличение эффективности структур авторами [4] объясняли тем, что наличие  $\text{PbI}_2$  в составе фотоактивных слоев способствует увеличению размеров микрокристаллов, 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 парамет-

ры структуры, созданной на основе перовскита. В то же время представляет интерес исследование влияния присутствующего в пленке MAPI иодида свинца ( $\text{PbI}_2$ ) на электрические и фотоэлектрические характеристики самой пленки.

Известно, что освещение пленки MAPI [5,6], нахождение во влажной атмосфере [7] или нагрев до умеренных температур [3] приводит к выделению  $\text{PbI}_2$  в структуре пленки MAPI. В представленной 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.

## 2. Исследованные образцы и методика эксперимента

В работе исследованы тонкие пленки перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , толщиной 350–400 нм, осажденные на стеклянную подложку с использованием одноступенчатого метода. Исходный раствор, используемый для получения пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , был изготовлен смешиванием компонентов 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 диметилформамида (DMF) [8]. Данный одноступенчатый метод изготовления перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  при использованном нами соотношении  $\text{PbI}_2$  и MAI приводит к образованию материала с про-

димостью  $n$ -типа [9]. Исследования полученных пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  методом сканирующей электронной микроскопии показали, что пленки имеют микрокристаллическую структуру со средним размером микрокристаллов  $\sim 350$  нм.

Для проведения электрических и фотоэлектрических измерений в планарной конфигурации контактов на поверхность пленки методом термического напыления были нанесены контакты из золота. Расстояние между контактами составляло 0.2 мм.

В работе исследовалось влияние температуры отжига ( $T_a$ ) на темновую проводимость  $\sigma_d$  и фотопроводимость  $\Delta\sigma_{ph} = \sigma_{ph} - \sigma_d$  (где  $\sigma_{ph}$  — проводимость при освещении) пленки металлоорганического перовскита МАРІ. Измерения спектральных зависимостей фотопроводимости проводились при комнатной температуре после отжига пленки в вакууме при заданной температуре отжига  $T_a$  в течение 10 мин. Температура при последовательных отжигах повышалась от 60 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 характеристики.

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектральные зависимости фотопроводимости пленки перовскита, нормированные на число падающих квантов ( $N$ ) после последовательных отжигов пленки при различных температурах. Как видно из рисунка, при температурах отжига  $T_a \leq 120^\circ\text{C}$  спектральные зависимости фотопроводимости близки по характеру. В области энергий квантов  $< 1.6$  эВ наблюдается резкое экспоненциальное уменьшение фотопроводимости, что свидетельствует о наличии в исследованных пленках  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  запрещенной зоны 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  $T_a \leq 120^\circ\text{C}$  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 и величины фотопроводимости происходит после отжига пленки при  $T_a = 140^\circ\text{C}$ . 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  $T_a = 160^\circ\text{C}$  происходит изменение цвета пленки, расположенной между контактами, с темно-коричневого на желтый. Согласно [3], высокотемпературный отжиг приводит к термическому разложению МАРІ на МАІ и  $\text{PbI}_2$ . Таким образом, наблюдаемое изменение спектральных зависимостей фотопроводимости пленки перовскита после ее отжига при  $T_a = 140^\circ\text{C}$

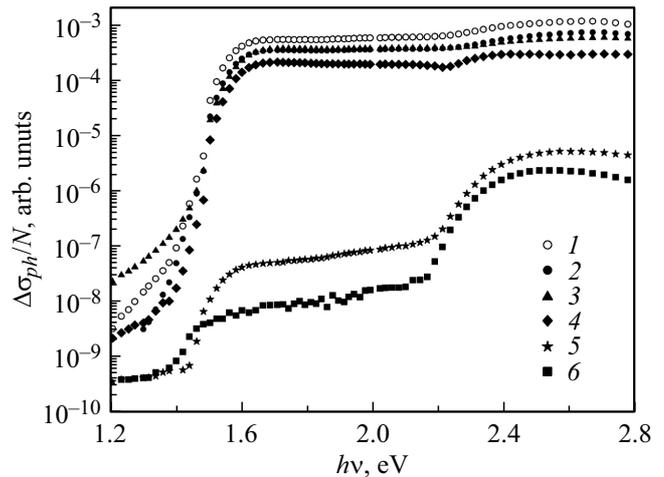
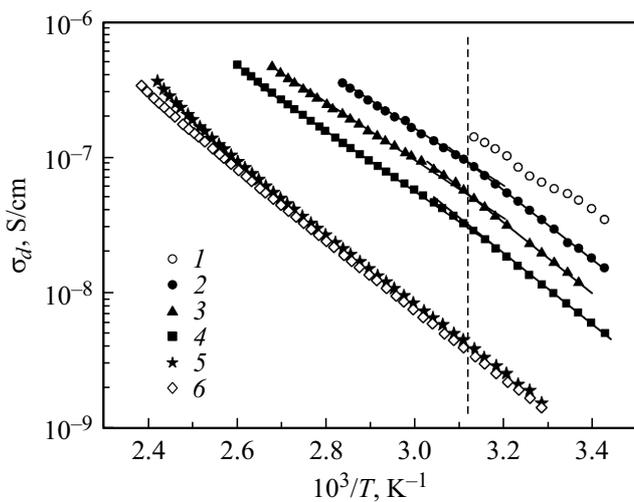


Рис. 1. Спектральные зависимости фотопроводимости при комнатной температуре, нормированные на число падающих квантов, для пленки перовскита, отожженной при температуре  $T_a = 60$  (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4), 140 (5), 160°C (6).

связано с изменением состава пленки и формированием в ее структуре иодида свинца  $\text{PbI}_2$ , ширина запрещенной зоны которого составляет 2.4 эВ [1].

Характер спектральных зависимостей фотопроводимости указывает на то, что в формировании фотопроводимости исследованной пленки после ее отжига при 140 и даже при 160°C 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  $T_a = 140^\circ\text{C}$  уменьшение фотопроводимости происходит в большей степени при энергиях квантов  $< 2.25$  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 1.5–2 порядка величины значение фотопроводимости при  $h\nu > 2.4$  эВ по сравнению с фотопроводимостью при  $h\nu < 2.25$  эВ указывает на определяющую роль иодида свинца в переносе и генерации при  $h\nu > 2.4$  эВ неравновесных носителей заряда в пленке, отожженной при  $T_a = 140$  и 160°C. Таким образом, можно предположить, что в двухфазном материале, сформированном после отжига исходной пленки перовскита при  $T_a = 160^\circ\text{C}$ , генерация неравновесных носителей заряда происходит как в перовските, так и в иодида свинца. Перенос же носителей заряда, по-видимому, осуществляется по иодида 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  $\text{PbI}_2$  [1]. 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.



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

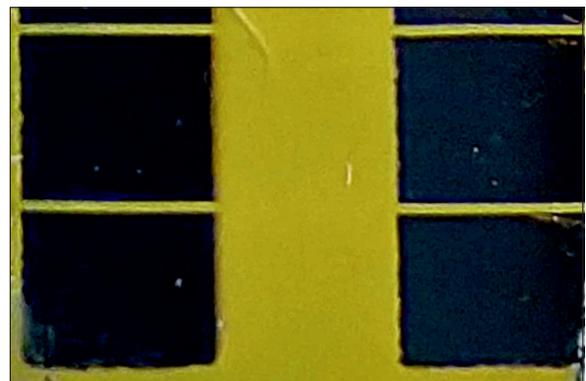
На существенное уменьшение подвижности в исследованных пленках перовскита, отожженных при высоких температурах, указывает изменение проводимости пленок при их отжиге. На рис. 2 показано влияние последовательного отжига при различных температурах на температурную зависимость проводимости  $\sigma_d(T)$  исследованной пленки перовскита. Измерения проводились при понижении температуры после отжига пленки в вакууме при  $T_a$  в течение 10 мин.

Как видно из рис. 2, вид температурных зависимостей близок к активационному. При этом по характеру изменения полученные зависимости можно разделить на два класса: зависимости, полученные для пленки, отожженной при температурах  $T_a \leq 120^\circ\text{C}$ , и для пленки, отожженной при больших температурах (140 и 160°C). В первом случае на температурных кривых проводимости можно выделить область вблизи температуры  $T = 330\text{ K}$  (показана вертикальной штриховой линией), при которой наблюдается некоторое изменение энергии активации 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 [10]. Из рисунка также видно, что увеличение температуры отжига до  $T_a = 120^\circ\text{C}$  приводит к некоторому уменьшению проводимости. В то же время после отжига при  $T_a = 140^\circ\text{C}$  наблюдается резкое уменьшение проводимости. При этом температурные зависимости проводимости, полученные после отжига при  $T_a = 140$  и  $160^\circ\text{C}$ , близки между собой. Величина энергии активации из этих зависимостей близка к значению энергии активации, полученной для „низкотемпературной“ области в случае пленки, отожженной при  $T_a \leq 120^\circ\text{C}$ , и составляет  $0.54-0.55$  эВ. Отметим также, что на температурных зависимостях проводимости, полученных после отжига при 140 и 160°C, не

наблюдается двух явно выраженных участков с разными энергиями активации.

Наблюдаемое некоторое уменьшение проводимости после отжига пленки при  $T_a \leq 120^\circ\text{C}$  можно объяснить формированием широкозонного  $\text{PbI}_2$  на границах раздела микрокристаллов перовскита [3] и соответственно уменьшением подвижности носителей заряда. В то же время, как и в случае представленных выше спектральных зависимостей фотопроводимости, резкое уменьшение величины проводимости после отжига пленки при  $T_a = 140^\circ\text{C}$  можно объяснить существенным увеличением доли  $\text{PbI}_2$  в составе исследованного материала в результате отжига пленки. Проводимость в исследованном материале определяется концентрацией и величиной подвижности носителей заряда. Как видно из рис. 2, отжиг исследованной пленки перовскита привел 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 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  $\text{PbI}_2$ .

Заметим, что представленная выше интерпретация полученных результатов основывалась на предположении об однородной структуре пленки по ее толщине и поверхности после ее отжига. В то же время, согласно [3], выделение с поверхности пленки при отжиге перовскита молекул метиламмония может привести к неоднородному по толщине двухфазному составу пленки. Возможность этого следует из рис. 3, на котором показан исследованный образец после отжига при  $T_a = 160^\circ\text{C}$ .



**Рис. 3.** Фотография образца после его отжига при  $T_a = 160^\circ\text{C}$ .

Как видно из фотографии (рис. 3), 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 к наблюдаемому вкладу перовскита в фотопроводимость пленок, отожженных при высоких температурах. Возможность реализации данного эффекта требует дальнейших исследований.

#### 4. Заключение

В работе исследовано влияние отжига пленки металлоорганического перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  на его электрические, фотоэлектрические и оптические свойства. Показано, что отжиг при  $T_a > 140^\circ\text{C}$  приводит к формированию двухфазной структуры, состоящей из перовскита и иодида свинца, относительное содержание которых зависит от условий отжига, в частности от его температуры. Формирование  $\text{PbI}_2$  в структуре перовскита привело к уменьшению проводимости и фотопроводимости материала. Это указывает на то, что отмеченное в работах [1,3] улучшение параметров солнечных элементов на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  при введении в него  $\text{PbI}_2$ , по видимому, не связано с улучшением фотоэлектрических параметров самого фотоактивного слоя. Проведенные исследования указывают на возможность формирования планарных тонкопленочных структур, состоящих из полупроводниковых материалов с различными величинами запрещенных зон: 1.6 эВ ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) и 2.4 эВ ( $\text{PbI}_2$ ).

#### Финансирование работы

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-32-00417 — эксперимент), РНФ (проект 18-13-00409 — анализ результатов).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] D. Cao, C. Stoumpos, C. Malliakas, M. Katz, O. Farha, J. Hupp, M. Kanatzidis. *Appl. Mater.*, **2**, 091101 (2014).
- [2] Q. Chen, H. Zhou, T. Song, S. Luo, Z. Hong, H. Duan, L. Dou, Y. Liu, Y. Yang. *Nano Lett.*, **14**, 4158 (2014).
- [3] T. Du, C. Burgess, J. Kim, J. Zhang, J. Durrant, M. McLachlan. *Sustainable Energy & Fuels*, **1**, 119 (2017).
- [4] Y. Kim, N. Jeon, J. Noh, W. Yang, J. Seo, J. Yun, A. H. Baillie, S. Huang, M. Green, J. Seidel, T. Ahn, S. Seok. *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1502104 (2016).

- [5] J. Barb'è, M. Newman, S. Lilliu, V. Kumar, H. Ka, H. Lee, C. Charbonneau, C. Rodenburg, D. Lidzey, W. Tsoi. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 23010 (2018).
- [6] C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, Z. Xiao, C. Wang, Y. Gao, J. Huang. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 18508 (2014).
- [7] R. Misra, S. Aharon, B. Li, D. Mogilyansky, I. Visoly-Fisher, L. Etgar, E. Katz, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 326 (2015).
- [8] D. Saranin, V. Mazov, L. Luchnikov, D. Lypenko, P. Gostishev, D. Muratov, D. Podgorny, D. Migunov, S. Didenko, M. Orlova, D. Kuznetsov, A. Tameev, A. Di Carlo. *J. Mater. Chem. C*, **6**, 6179 (2018).
- [9] Q. Wang, Y. Shao, H. Xie, L. Lyu, X. Liu, Y. Gao, J. Huang. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 163508 (2014).
- [10] T. Baikie, Y. Fang, J. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. Mhaisalkar, M. Graetzel, T. White. *J. Phys. Chem. A*, **1**, 5628 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Formation of two-phase structure in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ organometallic perovskite

D.V. Amasev<sup>1</sup>, V.G. Mikhalevich<sup>1</sup>, A.R. Tameev<sup>2,3</sup>, S.R. Saitov<sup>4</sup>, A.G. Kazanskii<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russia

<sup>3</sup> Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 620137 Ekaterinburg, Russia

<sup>4</sup> Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

**Abstract** The effect of annealing of an organometallic perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  film on its electrical, photoelectric, and optical properties is studied. It was shown that annealing at the temperature  $T_a > 140^\circ\text{C}$  leads to formation of a two-phase structure consisting of perovskite and lead iodide, the relative content of which depends on the annealing conditions, in particular on its temperature.  $\text{PbI}_2$  formation in the perovskite structure leads to a decrease in the conductivity and photoconductivity of the material. Our studies indicate the possibility of forming planar structures consisting of semiconductor materials with various values of the band gap: 1.6 eV ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) and 2.4 eV ( $\text{PbI}_2$ ).