

18,14

Особенности низкотемпературной проводимости пленок металлоорганических перовскитов при введении в них частиц оксида графена

© М.К. Овезов, П.А. Алешин, А.Н. Алешин[†]

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

[†] E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 28 марта 2022 г.

Вокончательной редакции 28 марта 2022 г.

Принята к публикации 29 марта 2022 г.

Исследовано влияние введения частиц оксида графена (GO) на низкотемпературную проводимость композитных пленок на основе металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ с частицами GO с концентрацией 0–5 wt.%. Установлено, что введение частиц GO в пленки ITO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:GO/ITO/glass проявляется в уменьшении энергии активации температурной зависимости кондактанса. Обнаружено резкое увеличение на 5–6 порядков сопротивления пленок при температурах ниже 150 К. Предположено, что в исследованных системах $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:GO при $T > 150$ К преобладает прыжковый механизм транспорта, связанный с захватом и накоплением носителей заряда в частицах GO, а рост сопротивления при $T < 150$ К, возможно, обусловлен структурным фазовым переходом характерным для металлоорганических перовскитов в этой области температур.

Ключевые слова: металлоорганические перовскиты, оксид графена, электропроводность, низкотемпературный транспорт.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52577.323

1. Введение

Металлоорганические галогенидные перовскиты в последние годы являются предметом интенсивных исследований в связи с высокой эффективностью солнечных элементов, светодиодных и других структур на их основе [1], так как они совмещают в себе преимущества неорганических и органических материалов, что делает их перспективными для применения в различных приборах гибкой электроники [2]. Механизмы транспорта носителей заряда в различных металлоорганических перовскитах ранее исследовались достаточно интенсивно [3–6]. Были получены низкотемпературные зависимости удельного сопротивления таких пленок, которые демонстрировали значительный гистерезис при термоциклировании, что, в частности, было объяснено влиянием структурных фазовых переходов в таких материалах. Как было показано ранее, металлоорганические галогенидные перовскиты имеют температурно-зависимую кристаллическую структуру, в которой наблюдаются фазовые переходы из кубической в тетрагональную и далее — в орторомбическую фазу с понижением температуры [7]. Такие структурные фазовые переходы могут оказывать влияние как на вольт-амперные характеристики, так и на температурные зависимости проводимости (кондактанса) металлоорганических перовскитов при соответствующих температурах, близких к температурам фазовых переходов [6]. Было предположено, что транспорт носителей заряда в металлоорганических

перовскитах обусловлен высокой подвижностью ионных дефектов, таких как галогенидные вакансии и реализуется как через границы зерен, так и внутри зерен [8]. В то же время низкотемпературные электронные свойства и фундаментальный механизм, ответственный за перенос носителей заряда, включая влияние на них фазовых переходов, в композитах металлоорганических галогенидных перовскитов с производными графена — оксидом графена, до сих пор детально не исследован.

В настоящей работе исследовано влияние введения частиц GO на низкотемпературную проводимость композитных пленок на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ с концентрацией GO 0–5 wt.%. Установлено, что введение частиц GO в пленки Ag/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:GO/ITO/glass проявляется в уменьшении энергии активации температурной зависимости кондактанса ($G(T) = 1/R(T)$, где R — сопротивление). Обсуждается механизм транспорта в исследованных структурах, связанный с захватом и накоплением носителей заряда в частицах GO, а также возможное влияние на характер транспорта структурных фазовых переходов в перовскитах при низких температурах.

2. Объекты и методы исследования

Для приготовления образцов были использованы порошки металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (также обозначается как MAPbBr₃, ширина запрещенной зоны $E_g = 2.3$ eV), приобретенные в Xi'an Polymer Light Technology Corp. и применявшиеся без дополнитель-

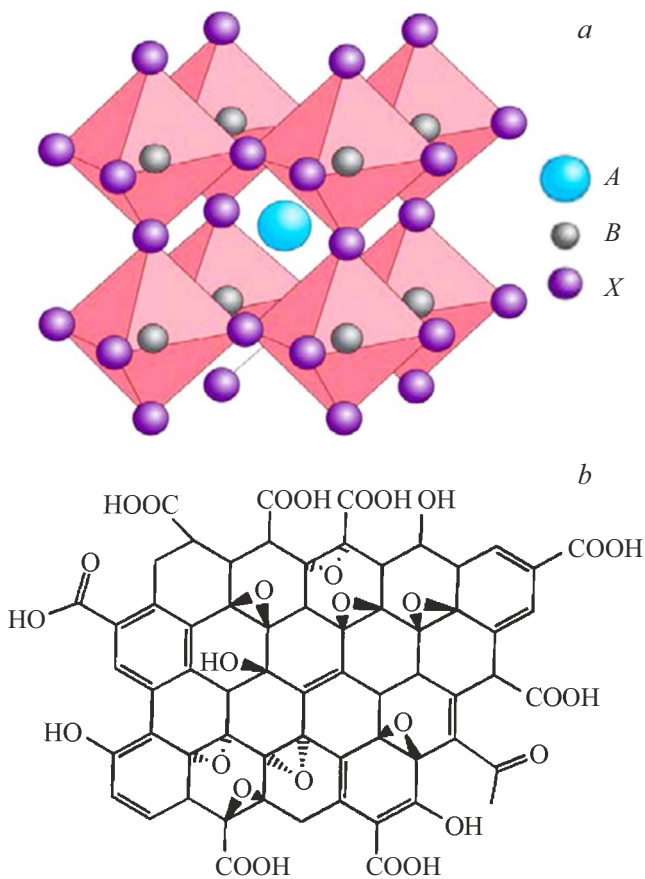


Рис. 1. Структуры металлоорганического перовскита $A^+BX_3^-$, где $A^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3$, $B = \text{Pb}$, $X^- = \text{Br}_3$ (a), оксида графена [9] (b).

ной обработки. Другим компонентом композитов являлись частицы оксида графена (GO) синтезированные в ООО АкКоЛаб и использованные без дополнительной обработки. Химические структуры металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, а также оксида графена [9] представлены на рис. 1, a, b.

Исследованные в работе пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ были изготовлены путем нанесения соответствующих растворов на стеклянные подложки с проводящими слоями оксида индия-олова (ITO) шириной 5 мм, разделенными интервалом в 200 мкм. Порошок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ растворяли в DMA — N,N-Dimethylacetamide, затем раствор перемешивали в течение 10 min на ультразвуковой мешалке Bandelin Sonopuls HD 2070 ($f \sim 20 \text{ kHz}$). Полученные растворы наносили на подложки с ITO контактами методом полива, после чего высушивали при температуре 100°C в течение 20 min в инертном боксе. Толщина пленок составляла 2–3 мкм. До проведения измерений образцы хранились в вакуумном эксикаторе MB „SANPLATEC Corp.“

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов измерялись в планарной геометрии по двух-зондовой схеме в интервале температур 290–77 К в темноте и

при освещении имитатором солнечного света с длиной волны 300–700 nm с использованием азотного (N_2) оптического криостата optCRYO198 с функцией стабилизации температуры и автоматизированной измерительной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487. Напряжение на электродах варьировалось в пределах от –20 до +20 В с переменным шагом. Контакты к ITO электродам выполнялись серебряной проволокой с использованием углеродной и серебряной паст (SPI).

3. Результаты и обсуждение

Типичные ВАХ пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ ($\text{GO} \sim 5 \text{ wt.}\%$) в линейном и двойном логарифмическом масштабах при температурах 295–150 К, измеренные в темноте приведены на рис. 2, a и на вставке к рис. 2, a соответственно. Из рис. 2, a следует, что ВАХ пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ в темноте демонстрируют температурную зависимость, характерную для полупроводниковых материалов (ток падает с ростом температуры), при этом ВАХ имеют фактически линейный характер как при 295 К, так и при более низких температурах вплоть до 150 К. Как показано на вставке к рис. 2, a, при всех температурах в диапазоне полей до 500 В/см наклоны ВАХ следуют закону $I(V) = V^m$, где показатель степени m варьируется от 1.04 (295 К) до 1.22 (150 К), что свидетельствует об омическом характере проводимости в таких композитных пленках в темноте в диапазоне температур 295–150 К. При освещении образцов имитатором солнечного света с длиной волны в диапазоне 300–700 nm наблюдалось незначительное возрастание тока, при этом ВАХ имели слабый нелинейный характер, как показано на рис. 2, b, что свидетельствует о том, что пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ при освещении оставались в омическом режиме, при котором ток следует степенному закону $I(V) = V^m$, где m изменяется от 1.2 (295 К) до 1.16 (при 150 К), т.е. близким к $m \sim 1$. При этом при освещении наблюдалась очень слабая температурная зависимость ВАХ в интервале температур 295–150 К, что сопровождалось слабой фотопроводимостью в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ в видимом спектральном диапазоне. Так для образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ с содержанием $\text{GO} \sim 2.5$ и 5 wt.% значения проводимости при 295 К возрастали от $2.58 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ и $5.49 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ в темноте до $3.04 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ и $5.95 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ при освещении, т.е. на 18 и 8% соответственно. При понижении температуры ниже 150 К в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ ($\text{GO} \sim 2.5; 5 \text{ wt.}\%$) было обнаружено обратимое скачкообразное уменьшение тока через образец, как в темноте (на 5–6 порядков), так и при освещении (на 1 порядок), как показано на рис. 2, c, d. При этом ВАХ таких пленок в темноте при $T < 150 \text{ K}$ становятся нелинейными в полях до 2000 В/см, а значения проводимости в темноте уменьшались от $2.54 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ при 150 К до $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$ при 110 К. Следует отметить,

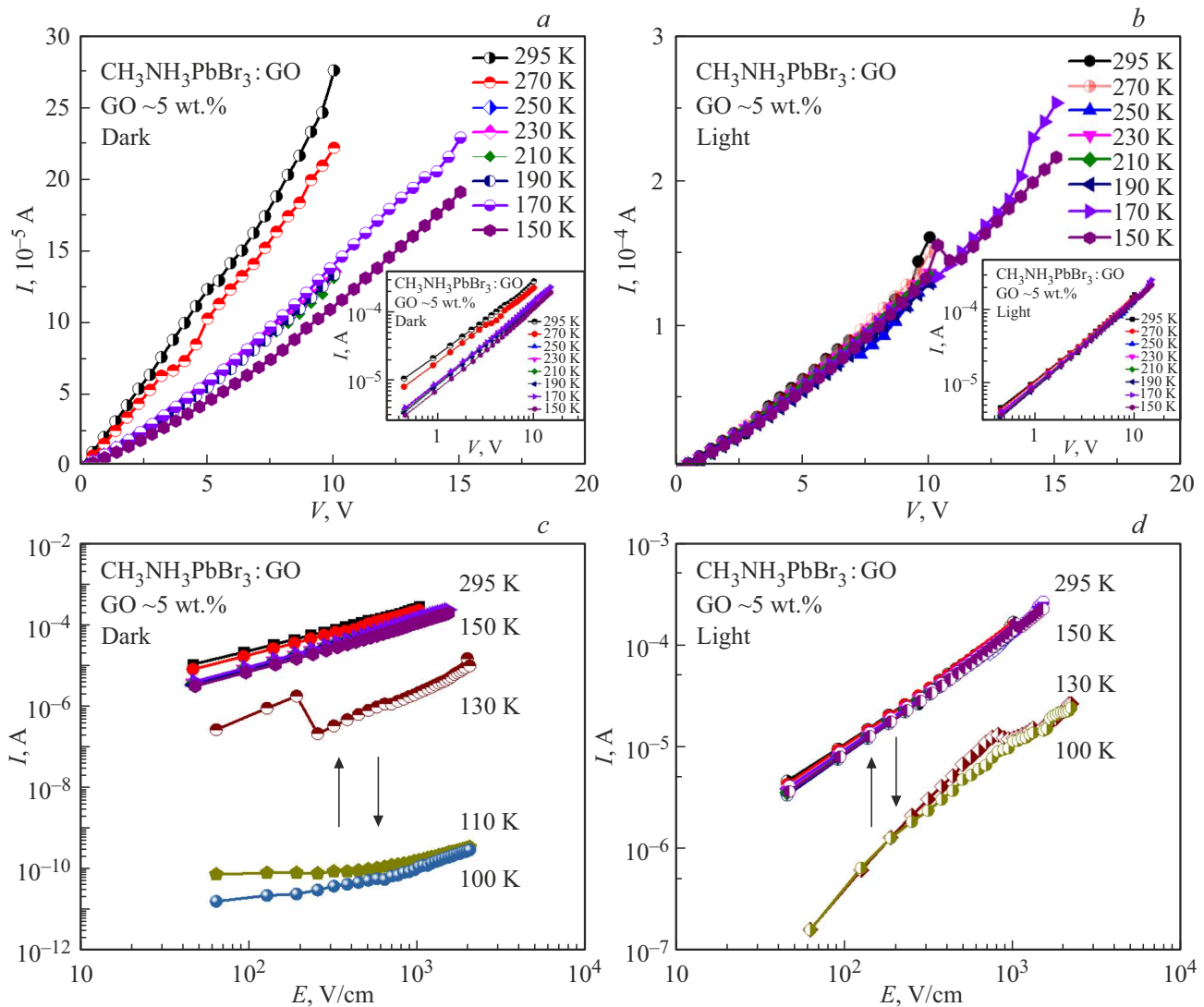


Рис. 2. ВАХ пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ ($\text{GO} \sim 5 \text{ wt.}\%$) в линейном и двойном логарифмическом (на вставках) масштабах при различных температурах измеренные в темноте (а, с) и при освещении имитатором солнечного света (b, d); c, d — зависимости тока от напряженности электрического поля в интервале температур 295–100 К для того же образца в двойном логарифмическом масштабе.

что наблюдаемое в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ ($\text{GO} \sim 2.5; 5 \text{ wt.}\%$) поведение ВАХ при температурах $T < 150 \text{ K}$ отличается от ВАХ наблюдавшихся ранее в подобных материалах при 295 К при эффекте резистивного переключения, когда ток, наоборот, скачкообразно возрастал при приложении смещения $\sim 0.1\text{--}0.2 \text{ V}$ [10].

Как показано на рис. 3, характер ВАХ и полевых зависимостей тока пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ без частиц GO имеет более сложный вид, чем у $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$, как в темноте, так и при освещении имитатором солнечного света. Как следует из рис. 3, ток в таких образцах значительно ниже (на 5 порядков), чем в пленках легированных частицами GO, а зависимость $I(V) = V^m$ имеет два наклона с характерной точкой перегиба при напряженности электрического поля $E \sim 300 \text{ V/cm}$, где $m \sim 1.0\text{--}1.1$ (при $T = 295\text{--}150 \text{ K}$)

при $E = 0\text{--}300 \text{ V/cm}$, а при $E > 300 \text{ V/cm}$ наклон m возрастает до $\sim 3.2\text{--}3.8$. Аналогичный характер зависимости $I(E)$ наблюдался при 295 К в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ при их освещении, ($I(V) = V^m$, $m \sim 1.1$ в полях до 300 V/cm и $m \sim 2.8$ при $E = 0\text{--}300 \text{ V/cm}$), при этом, в отличие от пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$, наблюдалась заметная фоточувствительность таких образцов (рис. 3). Такое поведение зависимостей $I(E)$ при различных температурах в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, в целом, напоминает поведение, характерное для механизма токов, ограниченных пространственным зарядом, хотя показатель степени при этом должен быть несколько ниже, чем тот, который наблюдается для исследованных нами образцов [11].

На основании полученных ВАХ, из их омического режима, были построены зависимости кондуктанса

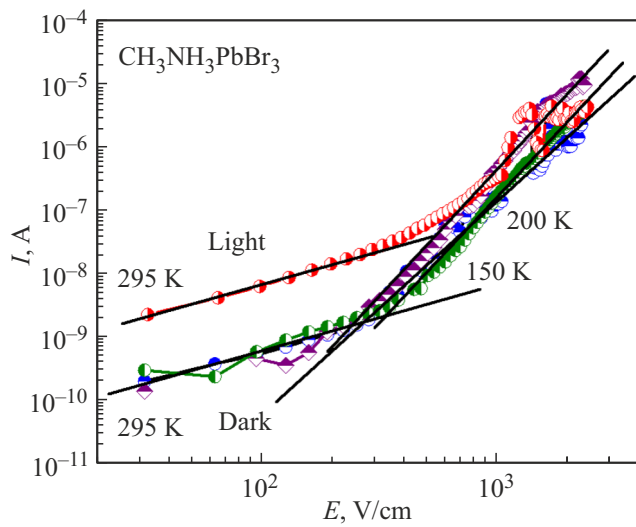


Рис. 3. Зависимости тока от напряженности электрического поля пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ в двойном логарифмическом масштабе при различных температурах (295–150 К), измеренные в темноте и при освещении имитатором солнечного света при 295 К.

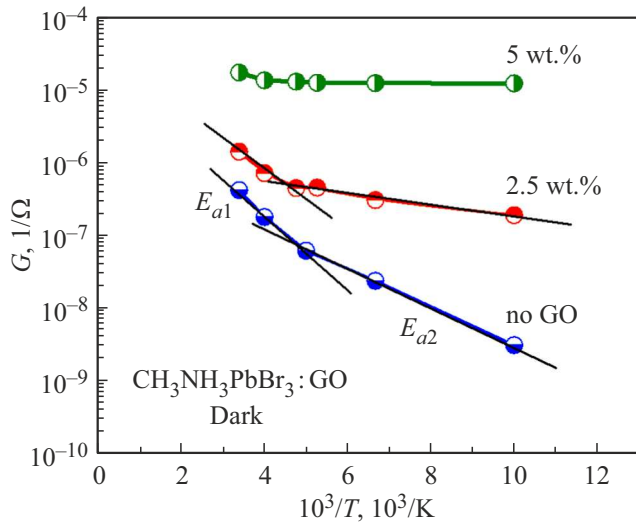


Рис. 4. Зависимости кондактанса от $1000/T$ для пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ с различным содержанием GO: 0; 2,5; 5 wt.%. Измерения выполнены в темноте.

$G = 1/R$ пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ от обратной температуры, $G(1000/T)$ в температурном интервале 295–150 К, представленные на рис. 4. Как следует из рис. 4, зависимости $G(T)$ пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ ($\text{GO} = 2.5; 5 \text{ wt.}\%$) имеют слабый активационный характер и могут быть описаны выражением

$$G(T) = G(0) \exp(-E_a/k_B T), \quad (1)$$

где E_a — энергия активации, T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Энергия активации проводимости, E_a , определялась из температурных зависимостей

$G(T)$ по формуле:

$$E_a \text{ (meV)} = (200 \Delta \lg G(T)) / (\Delta 1000/T),$$

где G — кондактанс; T — температура. Как следует из рис. 4, типичные зависимости $G(T)$ имеют две энергии активации с точкой перегиба при температурах ~ 200 К. Так, при $T > 200$ К для пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ с концентрацией GO $\sim 0; 2.5$ и $5 \text{ wt.}\%$ наблюдаются $E_a = 104; 73$ и 18 meV соответственно. С понижением температуры для пленок с концентрацией частиц GO от 0 до $5 \text{ wt.}\%$ наблюдается уменьшение значений E_a для температурных зависимостей кондактанса, а именно, $E_a = 52.1; 14.3$ и 2.2 meV для образцов с GO = 0; 2,5; 5 wt.%, соответственно. Полученные значения E_a указывают на энергии, необходимые для переноса носителей заряда (электронов и дырок) в процессах транспорта при данных температурах.

Представленные температурные зависимости ВАХ и $G(T)$ демонстрируют изменение характера транспорта носителей заряда в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ при понижении температуры. Как следует из приведенных выше результатов, зависимости $G(1000/T)$ для образца без GO имеют т.н. точку перегиба при температуре 150–200 К, что согласуется с результатами наших предыдущих исследований низкотемпературных зависимостей проводимости пленок перовскитов [6]. При увеличении концентрации GO этот эффект становится менее заметным: так, уже при 5 wt.% концентрации GO в пленке образец демонстрирует чрезвычайно слабое изменение величины наклона зависимости $G(1000/T)$ при понижении температуры. Однако, в отличие от пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ ($\text{GO} = 2.5; 5 \text{ wt.}\%$) при $T = 150$ К наблюдается резкое обратимое падение тока на 5–6 порядков как в темноте, так и при освещении, как показано на рис. 2, c, d. Можно предположить, что характер зависимости $G(1000/T)$ при относительно высоких температурах (выше 200 К) с более высокой энергией активации может быть связан с проводимостью по поляронным состояниям. Отсутствие заметной фотопроводимости и температурной зависимости ВАХ при освещении пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ может быть связано с эффектом модификации исходного перовскита частицами GO и возбуждением носителей заряда выше края подвижности, соответственно. При температурах ниже 150–200 К, на наш взгляд, в исследованных системах преобладает прыжковый механизм транспорта, связанный с захватом и накоплением носителей заряда в частицах GO. Наблюдаемое при $T < 150$ К обратимое резкое уменьшение тока (рост сопротивления на 5–6 порядков) и переход к меньшей E_a в зависимости $G(1000/T)$ для пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ могут быть связаны с тем фактом, что металлоорганические перовскиты семейства MAPbX_3 имеет температурно-зависимую кристаллическую структуру, в которой с понижением температуры последовательно наблюдаются фазовые переходы из кубической в тетрагональную и далее в орторомбическую фазы. Наблюдаемые в исследованных нами

образцах характерные температуры, $T_{\text{хар}} = 150\text{--}200$ К коррелируют с температурой фазового структурного перехода из тетрагональной в орторомбическую фазу в пленках металлоорганических перовскитов [7]. Это позволяет предположить, что наблюдаемые нами при понижении температуры скачок тока в ВАХ и переход в зависимости $G(1000/T)$ от большей к меньшей энергии активации при $T_{\text{пер}} = 150\text{--}200$ К также могут быть связаны со структурным фазовым переходом как в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, так и в образцах $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$. Необходимо дальнейшее исследование влияния на обнаруженные эффекты состава и условий осаждения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ на различные подложки, а также материалов и геометрии электродов.

4. Заключение

В работе исследовано влияние введения частиц GO на низкотемпературную проводимость композитных пленок на основе металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ с частицами GO с концентрацией 0–5 wt.%. Установлено, что введение частиц GO в пленки ИТО/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ /ИТО/glass проявляется в уменьшении энергии активации температурной зависимости кондактанса — $G(1000/T)$ при наличии точки перегиба этой зависимости при $T = 150\text{--}200$ К. Обнаружено резкое обратимое увеличение на 5–6 порядков сопротивления пленок при температурах ниже 150 К. Предположено, что в исследованных системах преобладает прыжковый механизм транспорта, связанный с захватом и накоплением носителей заряда в частицах GO, а рост сопротивления при $T < 150$ К, возможно, обусловлен структурным фазовым переходом характерным для металлоорганических перовскитов в этой области температур.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Schmidt-Mende, V. Dyakonov, S. Olthof, F. Ünlü, K. Moritz Trong Lê, S. Mathur, A.D. Karabanov, D.C. Lupascu, L.M. Herz, A. Hinderhofer, F. Schreiber, A. Chernikov, D.A. Egger, O. Shargaieva, C. Cocchi, E. Unger, M. Saliba, M.M. Byranvand, M. Kroll, F. Nehm, K. Leo, A. Redinger, J. Höcker, T. Kirchartz, J. Warby, E. Gutierrez-Partida, D. Neher, M. Stollerfoht, U. Würfel, M. Unmüßig, J. Herterich, C. Baretzky, J. Mohanraj, M. Thelakkat, C. Maheu, W. Jaegermann, T. Mayer, J. Rieger, T. Fauster, D. Niesner, F. Yang, S. Albrecht, T. Riedl, A. Fakhruddin, M. Vasilopoulou, Y. Vaynzof, D. Moia, J. Maier, M. Franckevicius, V. Gulbinas, R.A. Kerner, L. Zhao, B.P. Rand, N. Glück, T. Bein, F. Matteocci, L.A. Castriotta, A. Di Carlo, M. Scheffler, C. Draxl. *APL Mater.* **9**, 109202 (2021).
- [2] A. Younis, C.-Ho Lin, X. Guan, S. Shahrokhi, C.-Yu Huang, Y. Wang, T. He, S. Singh, L. Hu, J.R. D. Retamal, Jr.-H. He, T. Wu. *Adv. Mater.* **33**, 2005000 (2021).
- [3] 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).
- [4] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis. *Inorg. Chem.* **52**, 9019 (2013).
- [5] A. Pisoni, J. Jacimovic, O.S. Barisic, M. Spina, R. Gaal, L. Forro, E. Horvath. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2488 (2014).
- [6] А.М. Ершова, М.К. Овезов, И.П. Щербаков, А.Н. Алешин. *ФТТ* **61**, 243 (2019).
- [7] H.S. Jung, N.-G. Park. *Small* **11**, 10 (2015).
- [8] X. Wu, H. Yu, J. Cao. *AIP Advances* **10**, 085202 (2020).
- [9] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lurf. *Chem. Phys. Lett.* **287**, 53 (1998).
- [10] А.В. Архипов, Г.В. Ненашев, А.Н. Алешин. *ФТТ* **63**, 559 (2021).
- [11] S.M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. 2nd ed. John Wiley & Sons (1981).

Редактор К.В. Емцев