

## 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<sup>1,\*</sup>, С. А. Козюхин<sup>2,†</sup>, Е. В. Текшина<sup>3,‡</sup>, А. Г. Казанский<sup>4,§</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31

<sup>3</sup>Московский педагогический государственный университет

Россия, 119991, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 1

<sup>4</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

физический факультет, кафедра полупроводников

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Статья поступила 15.05.2018; Подписана в печать 23.05.2018)

Проведены исследования влияния длительного освещения при комнатной температуре пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  на их проводимость и спектральные зависимости фотопроводимости. Обнаружено существенное влияние окружающей среды (вакуум, воздух) на результаты измерений. Показано, что длительное освещение не изменяет величины межзонной фотопроводимости, но приводит к метастабильному увеличению фотопроводимости вблизи энергии кванта  $h\nu \approx 1.2$  эВ. Полученный результат указывает на фотоиндуцированное создание или заполнение локализованных состояний, расположенных в запрещенной зоне  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  на энергетическом расстоянии 1.2 эВ от уровня переноса заряда неравновесными носителями

PACS: 72.20.-i

УДК: 621.315.592.9, 538.958

Ключевые слова: перовскиты, деградация, фотопроводимость.

### ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические материалы со структурой перовскита в последние годы привлекают к себе все больше внимания исследователей. Это связано с возможностью создания на их основе дешевых солнечных элементов на гибких подложках с высокой эффективностью преобразования света (22%) [1]. Высокой эффективности способствуют оптимальные для фотовольтаики параметры металлоорганических перовскитов, такие как ширина запрещенной зоны, высокая подвижность носителей заряда и большое время их жизни. Среди исследуемых в настоящее время органико-неорганических материалов одним из наиболее перспективных является перовскит иодид свинца-метиламмония ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  или  $\text{MAPbI}_3$ ). Одной из серьезных проблем, связанных с использованием перовскитов для создания фотовольтаических структур, является изменение параметров данных структур при внешних воздействиях. В большинстве исследований, проведенных в работах [2,3], было показано, что выдержка данных структур во влажной атмосфере или в атмосфере кислорода приводит к деградации их параметров. Продолжительное освещение структур также уменьшает эффективность преобразования света данными структурами. При этом было отмечено, что

освещение во влажной атмосфере или в присутствии кислорода существенно усиливает деградацию [2,4,5]. Увеличение температуры от 25°C до 55°C также, согласно [6], увеличивает деградацию параметров. Следует отметить однако, что результаты исследований, представленных в литературе, в ряде случаев противоречат друг другу. В частности, согласно работе [7], выдержка в атмосфере кислорода либо только освещение в вакууме не приводят к изменению параметров структур. Согласно [7] только освещение в атмосфере кислорода вызывает деградацию материала. Заметим также, что в настоящее время нет однозначной точки зрения о метастабильности фотоиндуцированных изменений параметров фотовольтаических структур [2,8,9], а также характере изменения концентрации дефектов, вызванных освещением. В частности, в большинстве работ [5,9] уменьшение интенсивности люминесценции  $\text{MAPbI}_3$  в результате предварительного освещения связывают с увеличением концентрации дефектов и, соответственно, центров безызлучательной рекомбинации. В то же время в работе [10] отмечалось, что длительное освещение не приводит к увеличению концентрации дефектов, а в работе [11] наблюдалось увеличение интенсивности люминесценции, которое авторы связывали с уменьшением концентрации дефектов в перовските после длительного освещения.

Таким образом, в настоящее время отсутствует единая точка зрения на природу и процессы, приводящие к изменению параметров фотовольтаических структур на основе металлоорганических перовскитов. В то же время, в большинстве работ [3,5,12] предполагается, что в результате освещения происходит изменение структуры материала, а именно, диссоциация составля-

\*E-mail: amoslegkie@gmail.com

†E-mail: sergkoz@igic.ras.ru

‡E-mail: ekaterina3141@mail.ru

§E-mail: kazanski@phys.msu.ru

ющих его элементов, в частности, органического катиона  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , с последующим его выходом из материала. При этом наличие кислорода или влаги усиливает фотоиндуцированные процессы. Возникающие при этом дефекты структуры, в частности вакансии иода, приводят к появлению дефектных состояний в запрещенной зоне материала [13]. Помимо этого, согласно [5,14,15] в результате освещения и фотоиндуцированных реакций с участием кислорода в материале происходит выделение иодида свинца ( $\text{PbI}_2$ ) и метиламина ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ).

В большинстве работ [16–19] исследования фотоиндуцированной деградации проводились на фотовольтаических структурах на основе металлоорганического перовскита, что затрудняло выяснение роли активного слоя перовскита в деградации параметров структуры. Фотоиндуцированное изменение параметров самих пленок  $\text{MAPbI}_3$  исследовано в значительно меньшей степени. При этом результаты различных работ в ряде случаев не согласуются друг с другом. Поэтому представляет интерес исследовать влияние длительно освещения металлоорганического перовскита  $\text{MAPbI}_3$  на такие его параметры как фотопроводимость и проводимость, которые определяют эффективность использования  $\text{MAPbI}_3$  для создания солнечных элементов.

## 1. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе исследовалась проводимость и фотопроводимость пленок перовскитов на основе иодида свинца. Пленки  $\text{MAPbI}_3$  толщиной 600 нм формировались капельным методом на поверхности стеклянной подложки с напыленными на ней алюминиевыми контактами. Перовскит  $\text{MAPbI}_3$  был получен в безводном растворе диметилформамида (ДМФА), содержащим смесь из равных долей иодида метиламмония ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) и иодида свинца ( $\text{PbI}_2$ ). Затем пленка перовскита на стеклянной подложке помещалась в сушильный шкаф и выдерживалась при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. Полученная пленка представляла собой поликристаллический материал черного цвета, фазовый состав которого по данным рентгенофазового анализа (РФА) соответствовал структуре  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

Измерения проводимости ( $\sigma$ ) и фотопроводимости ( $\Delta\sigma_{ph} = \sigma_{ph} - \sigma$ , где  $\sigma_{ph}$  — проводимость при освещении) проводились как на воздухе, так и в вакууме (при остаточном давлении  $10^{-3}$  Па). Перед всеми измерениями пленки отжигались в вакууме в течение 5 мин. при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Фотоиндуцированные изменения параметров пленок  $\text{MAPbI}_3$  исследовались после их освещения белым светом галогенной лампы накаливания интенсивностью  $40 \text{ мВт/см}^2$  при комнатной температуре в течение 1 часа. Освещение проводилось как в вакууме, так и на воздухе.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ структуры исследованных пленок проводился с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты представлены на рис. 1. Как видно, исследованная пленка имеет микрокристаллическую структуру. Причем размер микрокристаллов варьируется от 100 нм до нескольких микрон.

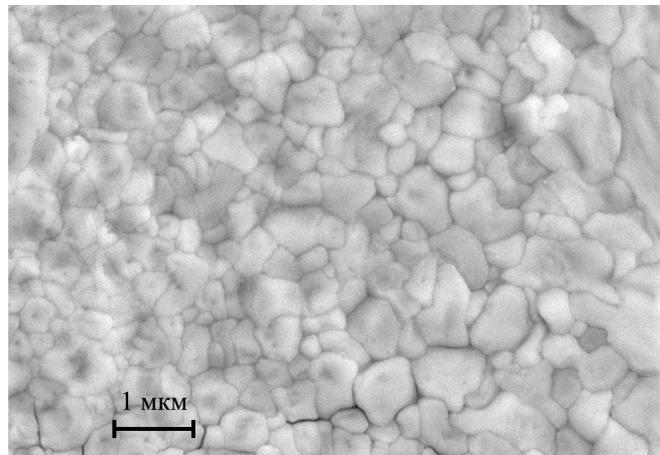


Рис. 1: Фотография поверхности исследованной пленки  $\text{MAPbI}_3$ , сделанная с помощью СЭМ

Проведенные исследования показали, что выдержка пленок в атмосфере воздуха является основным фактором, определяющим измеряемую проводимость пленок ( $10^{-6}$ – $10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) при комнатной температуре как до, так и после их длительного освещения. На рис. 2 показана температурная зависимость проводимости пленки, находившейся в воздухе, после ее помещения в вакуум и увеличения температуры (кривая 1). На этом же рисунке показана температурная зависимость проводимости пленки в процессе уменьшения температуры после ее отжига в вакууме при температуре  $100^\circ\text{C}$  (кривая 2). Как видно из рисунка, отжиг в вакууме приводит к уменьшению измеряемой проводимости пленки. Это может быть связано с удалением или из объема пленки.

На температурной зависимости проводимости, соответствующей отожженному образцу, можно обнаружить изменение энергии активации в области температур  $40^\circ$ – $60^\circ\text{C}$ . Это, по-видимому, связано со структурным переходом  $\text{MAPbI}_3$  из кубической в тетрагональную фазу, который должен наблюдаться при  $57^\circ\text{C}$  [6]. Длительное освещение образцов, как в вакууме, так и в атмосфере воздуха практически не изменяло их проводимость. В то же время, помещение отожженного в вакууме образца в атмосферу воздуха вновь приводило к увеличению измеряемой проводимости.

Проведенные исследования показали, что условия измерений влияют также на измеряемую фотопроводимость образцов  $\text{MAPbI}_3$ . На рис. 3 представлены

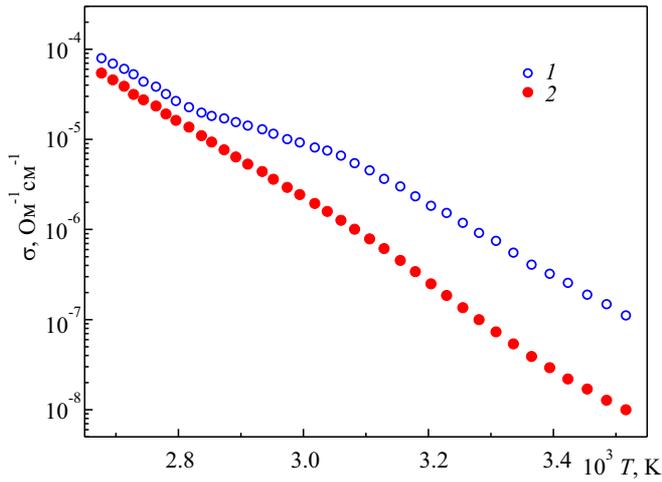


Рис. 2: Температурные зависимости проводимости пленки MAPbI<sub>3</sub>, полученные при увеличении температуры до отжига (1) и при понижении температуры после отжига (2)

спектральные зависимости фотопроводимости (нормированной на число падающих квантов  $N$ ) отожженных пленок MAPbI<sub>3</sub>, измеренные в вакууме и в атмосфере воздуха. Как видно из рисунка, при близком характере спектральных зависимостей  $\Delta\sigma_{ph}$  величина фотопроводимости, измеренной в воздушной атмосфере, практически на порядок величины превышает значение  $\Delta\sigma_{ph}$ , измеренное в вакууме.

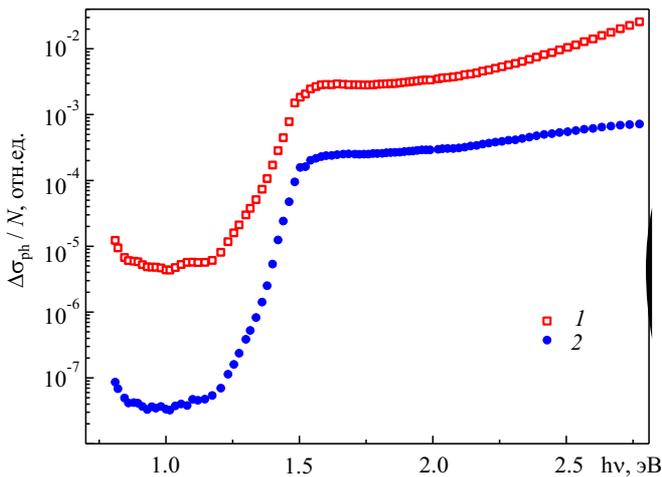


Рис. 3: Спектральные зависимости фотопроводимости CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, нормированные на число падающих фотонов  $N$ , измеренные на воздухе (1) и в вакууме (2)

Полученный результат представляется неожиданным, поскольку, по мнению авторов [13], вхождение в MAPbI<sub>3</sub> кислорода, присутствующего в воздухе, должно приводить к появлению глубоких рекомбинационных состояний на поверхности пленки или на границах формирующих ее зерен. В ряде опубликованных работ [4,13,16–18,20] также отмечается существенная роль кислорода, диффундирующего из

атмосферы в пленку MAPbI<sub>3</sub> в процессах, приводящих к изменению параметров данного материала. В то же время заметим, что полученное нами большее значение фотопроводимости пленок MAPbI<sub>3</sub> на воздухе может возникнуть, если при введении кислорода в исследуемую пленку произойдет смещение уровня Ферми в запрещенной зоне, которое приведет к изменению заполнения центров рекомбинации и уменьшению их концентрации, определяющей фотопроводимость в пленках MAPbI<sub>3</sub>. Представленные выше сравнительные данные темновой проводимости в вакууме и на воздухе указывают на возможность подобного смещения уровня Ферми.

Рассмотрим результаты исследований влияния длительного освещения на фотопроводимость пленок MAPbI<sub>3</sub>. Проведенные измерения показали, что спектральные зависимости фотопроводимости, измеренные в воздушной атмосфере, не изменялись после длительного освещения образца. В то же время, при измерении спектральных зависимостей фотопроводимости в вакууме наблюдалось различие характера спектров MAPbI<sub>3</sub>, измеренных в «отожженном» состоянии и после длительного освещения пленки светом лампы накаливания. Полученные результаты показаны на рис. 4.

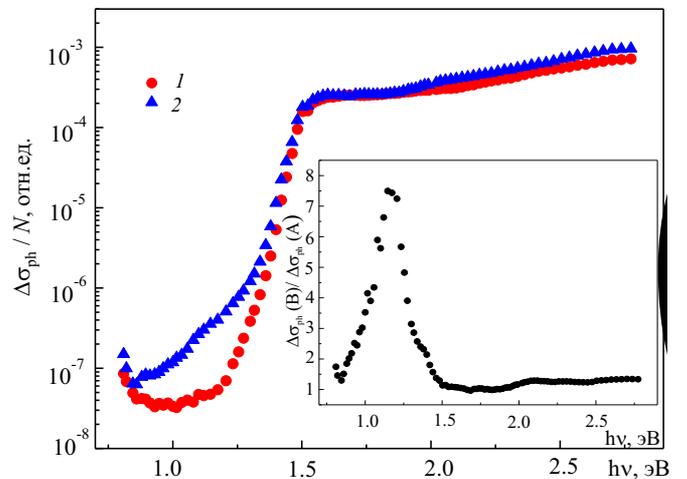


Рис. 4: Спектральные зависимости фотопроводимости MAPbI<sub>3</sub>, измеренные в вакууме до (1) и после (2) длительного освещения. На вставке показана спектральная зависимость отношения  $\Delta\sigma_{ph}(B) / \Delta\sigma_{ph}(A)$  (см. текст)

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 ч. приводила к восстановлению их исходной спектральной зависимости фотопроводимости.

На вставке рис. 4 показана спектральная зависимость отношения фотопроводимости, измеренной после

освещения  $\Delta\sigma_{ph}(B)$ , к фотопроводимости, измеренной до освещения  $\Delta\sigma_{ph}(A)$ . Как видно, максимум отношения наблюдается при энергии кванта  $h\nu \approx 1.2$  эВ. Полученный результат указывает на то, что длительное освещение приводит либо к возникновению, либо к заполнению локализованных состояний в запрещенной зоне перовскита, расположенных на энергетическом расстоянии 1.2 эВ от уровня переноса заряда неравновесными носителями. При этом, поскольку увеличение фотопроводимости при  $h\nu \approx 1.2$  эВ не сопровождается уменьшением межзонной фотопроводимости, то, возможно, возникающие в результате освещения локализованные состояния не являются центрами рекомбинации и, соответственно не должны приводить к деградации фотовольтаических параметров солнечных элементов, созданных на основе MAPbI<sub>3</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в представленной работе проведены исследования влияния длительного освещения пленок

MAPbI<sub>3</sub> при комнатной температуре на их проводимость и спектральную зависимость фотопроводимости. Обнаружено существенное влияние окружающей среды (вакуум, воздух) на результаты измерений. Показано, что длительное освещение не изменяет величины межзонной фотопроводимости, но приводит к метастабильному увеличению фотопроводимости вблизи энергии кванта  $h\nu \approx 1.2$  эВ. Полученный результат указывает на фотоиндуцированное создание или заполнение локализованных состояний, расположенных в запрещенной зоне MAPbI<sub>3</sub> на энергетическом расстоянии 1.2 эВ от уровня переноса заряда неравновесными носителями.

Представленная работа выполнялась при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 16-29-06423 и проект № 18-32-00417 мол\_а)

- 
- [1] Yang W. S., Park B.-W., Jung E. H., Jeon N. J., Kim Y. C., Lee D. U., Shin S. S., Seo J., Kim E. K., Noh J. H. et al. *Science*. 2017. **356**. P. 1376.
- [2] Kwak K., Lim E., Ahn N., Heo J., Bang K., Kim S. K., Choi M. arXiv preprint, 2017.
- [3] Chauhan A. K., Kumar P. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. **50**, N 32. 325105.
- [4] Aristidou N., Eames C., Sanchez-Molina I., Bu X., Kosco J., Islam M. S., Haque S. A. *Nature Communications*. 2017. **8**. P. 15218.
- [5] Nickel N. H., Lang F., Brus V. V., Shargaieva O., Rappich J. *Adv. Electron. Mater.* 2017. **3**, N 12. P. 1700158.
- [6] Misra R. K., Aharon S., Li B., Mogilyansky D., Visoly-Fisher I., Etgar L., Katz E. A. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. **6**, N 3, P. 326.
- [7] Abdelmageed G., Jewell L., Hellier K., Seymour L., Luo B., Bridges F., Zhang J. Z., Carter S. *Appl. Phys. Lett.* 2016. **109**. N 23, P. 233905.
- [8] Gottesman R., Zaban A. *Acc. Chem. Res.* 2016. **49**, N 2, P. 320.
- [9] Nie W., Blancon J.-C., Neukirch A. J., Appavoo K., Tsai H., Chhowalla M., Alam M. A., Sfeir M. Y., Katan C. et al. *Nature Communications*. 2016. **7**. P. 11574.
- [10] Joshi P. H., Zhang L., Hossain I. M., Abbas H. A., Kottokaran R., Nehra S. P., Dhaka M., Noack M., Dalal V. L. *AIP Advances*. 2016. **6**, N 11. P. 115114.
- [11] de Quilletes D. W., Zhang W., Burlakov V. M., Graham D. J., Leijtens T., Osherov A., Bulović V., Snaith H. J., Ginger D. S., Stranks S. D. *Nature Communications*. 2016. **7**. P. 11683.
- [12] Gottesman R., Gouda L., Kalanoor B. S., Haltzi E., Tirosh S., Rosh-Hodesh E., Tischler Y., Zaban A., Quarti C., Mosconi E. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. **6**, N 12, P. 2332.
- [13] Gordillo G. Otálora C. A., Reinoso M. A. *J. Appl. Phys.* 2017. **122**. P. 075304.
- [14] Xing J., Wang Q., Dong Q., Yuan Y., Fang Y., Huang J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. **18**. 30484.
- [15] Li Y., Xu X., Wang C., Ecker B., Yang J., Huang J., Gao Y. *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121**, N 7. P. 3904.
- [16] Li Y., Li Y., Shi J., Li H., Zhang H., Wu J., Li D., Luo Y., Wu H., Meng Q. *Appl. Phys. Lett.* 2018. **112**, N 5. P. 53904.
- [17] Wang C., Zhang C., Huang Y., Tong S., Wu H., Zhang J., Gao Y., Yang J. *Synthetic Metals*. 2017. **227**. P. 43.
- [18] Dao Q.-D., Tsuji R., Fujii A., Ozaki M. *Org. Electron.* 2017. **43**. P. 229.
- [19] Ahn N., Kwak K., Jang M. S., Yoon H., Lee B. Y., Lee J.-K., Pikhitsa P. V., Byun J., Choi M. *Nature Communications*. 2016. **7**. P. 13422.
- [20] Lee S.-W., Kim S., Bae S., Cho K., Chung T., Mundt L. E., Lee S., Park S., Park H., Schubert M. C. et al. *Sci. Rep.* 2016. **6**. P. 38150.

## The effect of the environment and prolonged illumination on conductivity and photoconductivity of organometallic perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films

D. V. Amasev<sup>1,a</sup>, S. A. Kozukhin<sup>2,b</sup>, E. V. Tekshina<sup>2,c</sup>, A. G. Kazanskii<sup>3,d</sup>

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

<sup>2</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Science (IGIC RAS)  
Moscow, 119991, Russia*

<sup>3</sup>*Moscow Pedagogical State University, Moscow, 119991, Russia*

<sup>4</sup>*Department of semiconductors, Faculty of Physics, Lomonosov, Moscow State University. Moscow, 119991, Russia  
E-mail: <sup>a</sup>amoslegkie@gmail.com, <sup>b</sup>sergkoz@igic.ras.ru, <sup>c</sup>ekaterina3141@mail.ru, <sup>d</sup>kazanski@phys.msu.ru*

The effect of prolonged illumination of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  films on their conductivity and spectral dependences of photoconductivity is studied. A significant influence of ambient medium (vacuum, air) on the results of measurements is found. It is shown that prolonged illumination does not change the interband photoconductivity, but leads to a metastable increase in photoconductivity near 1.2 eV quantum energy. The obtained result indicates the photoinduced creation or filling of localized states located in the forbidden gap of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  at an energy distance of 1.2 eV from the level of nonequilibrium carriers charge transfer.

PACS: 72.20.-i

*Keywords:* perovskites, degradation, photoconductivity.

*Received 15 May 2018.*

#### Сведения об авторах

1. Амасев Дмитрий Валерьевич — аспирант; e-mail: amoslegkie@gmail.com.
2. Козюхин Сергей Александрович — доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: sergkoz@igic.ras.ru.
3. Текшина Екатерина Владимировна — студент; e-mail: ekaterina3141@mail.ru.
4. Казанский Андрей Георгиевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-41-18, e-mail: kazanski@phys.msu.ru.