

## Импедансная спектроскопия перовскита $\text{MAPbI}_3$

К. А. Савин<sup>1,\*</sup>, Е. М. Перченко<sup>1,†</sup>, Д. В. Амасев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

<sup>2</sup>Институт общей физики имени А. М. Прохорова РАН Россия 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38

(Статья поступила 16.05.2018; Подписана в печать 08.06.2018)

Перовскит  $\text{MAPbI}_3$  считается крайне перспективным для различных фотовольтаических применений. В связи с таким применением важно исследовать процесс переноса носителей заряда в используемом материале. В настоящей работе с помощью импедансной спектроскопии мы определили, что проводимость в поликристаллическом  $\text{MAPbI}_3$  с размером зерен 0.1–1 мкм задается прыжковым механизмом переноса носителей заряда. Также, на основании годографа образцов перовскита нами была предложена эквивалентная схема замещения исследованных образцов.

PACS: 72.80.Le

УДК: 538.9

Ключевые слова: перовскиты, солнечные элементы, фотоприемники, импедансная спектроскопия, проводимость.

### ВВЕДЕНИЕ

Перовскит  $\text{MAPbI}_3$  привлекает значительный исследовательский интерес благодаря своим уникальным оптоэлектронным и электрофизическим свойствам, а также недорогому процессу изготовления. Данный материал состоит из метиламмония (МА), имеющего химическую формулу  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ , свинца (Pb) и трех атомов йода (I). Впервые о применении  $\text{MAPbI}_3$  в качестве светопоглощающего вещества в солнечном элементе было сообщено еще в 2009 г. [1]. К 2016 г. перовскитные солнечные элементы достигли эффективности 21,1 % [2]. Большинство имеющихся на данный момент научных работ посвящено созданию и изучению свойств структур на основе перовскитов для применения в лазерах [3], светодиодах [4], солнечных элементах [1,5,6], фотоприемниках [7,8] и пр. В то же время свойства самих перовскитов, в частности  $\text{MAPbI}_3$ , изучены в значительно меньшей степени. Для использования перовскитов в фотовольтаике одной из основных характеристик является их электропроводность. В то же время процессы переноса носителей заряда в перовскитах, в частности,  $\text{MAPbI}_3$  изучены далеко не в полной мере. Одним из методов, позволяющих исследовать электрофизические свойства материалов и механизмы, определяющие данные свойства, является импедансная спектроскопия. Импедансная спектроскопия — это метод неразрушающего электрофизического анализа материалов под воздействием малых периодических напряжений, позволяющий исследовать транспортные свойства системы. Наибольшую информацию удается получить путем построения эквивалентных схем замещения исследуемых образцов, которые представляют собой физическую модель,

разделяющую вклад различных компонентов системы в ответный на внешнее возмущение сигнал. В связи с этим, методика получила широкое распространение в исследовании различных структур, состоящих из нескольких материалов или фаз. На данный момент с помощью импедансной спектроскопии активно исследуются различные солнечные элементы на основе  $\text{MAPbI}_3$  [9–13]. Однако интересным является также применение метода импедансной спектроскопии для изучения свойств непосредственно самого перовскита  $\text{MAPbI}_3$ , поскольку исследования солнечных элементов на его основе не позволяют однозначно судить о механизмах переноса носителей заряда непосредственно в  $\text{MAPbI}_3$ . В данной работе с помощью метода импедансной спектроскопии исследованы годографы (зависимости мнимой части импеданса от действительной части) и частотные зависимости проводимости перовскита  $\text{MAPbI}_3$ .

### 1. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы перовскита  $\text{MAPbI}_3$  получались из раствора смешанных в равных долях йодида метиламмония ( $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$ ) и йодида свинца ( $\text{PbI}_2$ ) в диметилформамиде (ДМФА). Далее на кварцевую подложку площадью около 150 мм<sup>2</sup> напылялись алюминиевые контакты в планарной конфигурации. Толщина контактов составляла 0.6 мкм, а расстояние между контактами — 1 мм. Поверх контактов капельным методом осаждался раствор перовскита объемом 60 мкл. Затем перовскит на подложке с контактами помещался в сушильный шкаф, где он находился в течение 25 мин при температуре 100 °С. Получившаяся структура схематически изображена на рис. 1.

\*E-mail: savinkonstantin93@gmail.com

†E-mail: perchenkoelizaveta@gmail.com

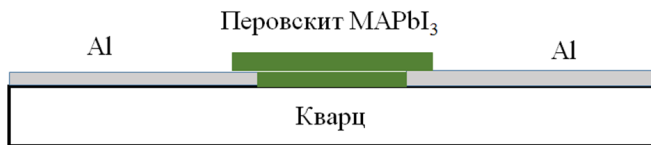


Рис. 1: Схематичное изображение исследуемых образцов MAРbI3. Измерения импедансной спектроскопии проводились с помощью импеданс анализатора Hewlett-Packard 4192A при комнатной температуре. Амплитуда переменного сигнала составляла 30 мВ, диапазон исследованных частот от 100 кГц до 13 МГц

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлен снимок сканирующей электронной микроскопии перовскита MAРbI3. Видно, что исследованные образцы имеют поликристаллическую структуру с размерами зерен от 0.1 до 1 мкм.

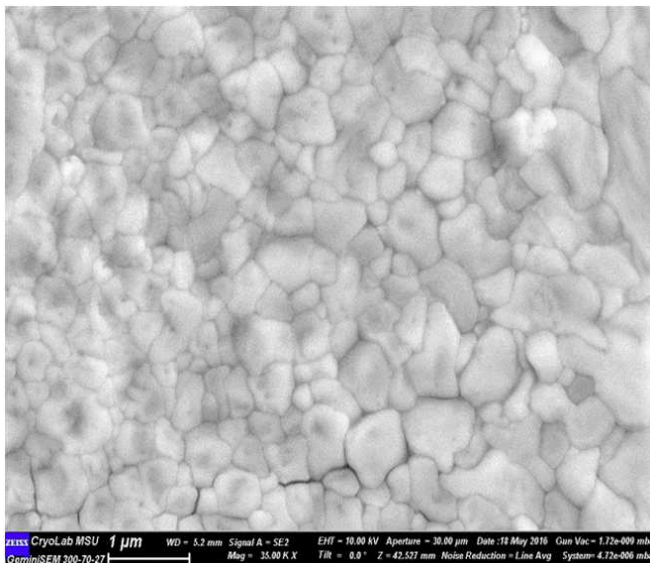


Рис. 2: Снимки сканирующей электронной микроскопии исследованных образцов MAРbI3

На рис. 3 представлена зависимость действительной части адмиттанса ( $\text{Re}(Y)$ ) от частоты переменного сигнала ( $\omega$ )

Из рис. 2 видно, что  $\text{Re}(Y)$  увеличивается с ростом частоты. В области частот  $\omega = 1 - 13$  МГц полученная зависимость удовлетворительно описывается выражением

$$\text{Re}(Y) = A\omega^s, \quad (1)$$

где  $A$  и  $s$  — некоторые константы. Аппроксимация экспериментальных данных в соответствии с формулой (1) показана на рис. 3 (сплошная красная линия). Показатель степени  $s$  получился примерно равным единице. Следует отметить, что зависимость действительной части адмиттанса от частоты переменного сигнала

ла, описываемая формулой (1), характерна для многих неупорядоченных полупроводниковых систем [14–16]. В этом случае предполагают прыжковый механизм переноса носителей заряда. При этом считают, что показатель степени  $s \approx 1$  связан с фоновой релаксационной проводимостью в пренебрежении кулоновским взаимодействием между носителями заряда при условии, что плотность состояний постоянна, а характерная длина прыжка существенно превышает радиус локализованных состояний. В то же время в области частот  $3 \times 10^4 - 1 \times 10^6$  Гц наблюдается отклонение от закона (1) с показателем степени  $s \approx 1$  зависимости  $\text{Re}(Y)$  от частоты переменного сигнала. Это может свидетельствовать о переходе от прыжкового механизма переноса носителей заряда в парном приближении (при высоких частотах) к проводимости, обусловленной мультиплетными прыжками (в низкочастотной области). В данном режиме электроны, дающие основной вклад в проводимость совершают более одного прыжка за полупериод поля ( $\pi/\omega$ ) [14].

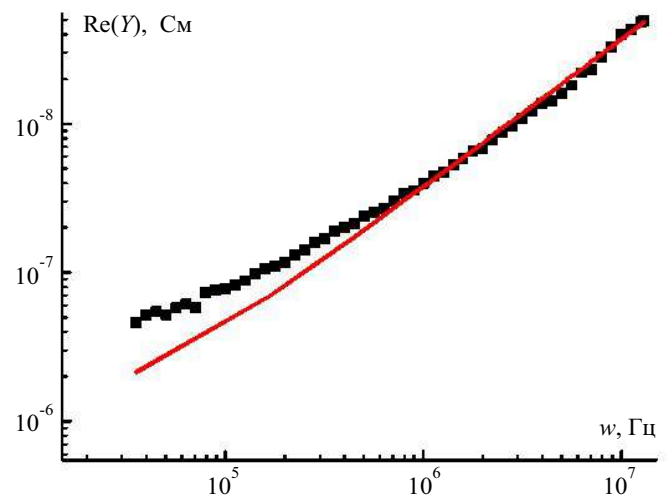


Рис. 3: Частотная зависимость действительной части адмиттанса образцов MAРbI3 от частоты переменного сигнала. Сплошная кривая — аппроксимация экспериментальных данных по формуле (1)

На рис. 4 показан годограф исследованных образцов. Часто для описания годографов используют эквивалентную схему, представленную на вставке к рис. 4. В данной эквивалентной схеме сопротивление  $R_1$  связывают с сопротивлением контактов, а сопротивление  $R_2$  и емкость  $C_2$  — с сопротивлением и емкостью образца. При этом считается, что сопротивление контактов много меньше сопротивления образца ( $R_1 \ll R_2$ ). При этом можно предполагать, что  $\text{Re}(Y) = 1/R_2$ . Для нашего случая корректное описание представленного годографа получается в предположении, что сопротивление  $R_2$  обратно пропорционально частоте переменного сигнала  $\omega$  в полном соответствии с полученной зависимостью проводимости образца от ча-

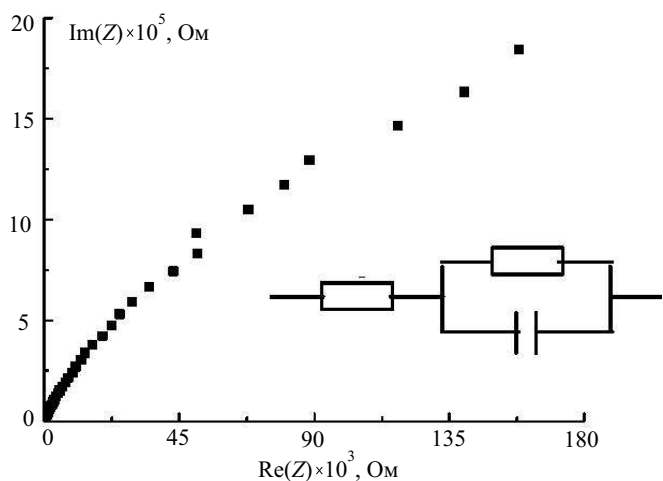


Рис. 4: Годограф исследованных образцов перовскита MAPbI<sub>3</sub> и эквивалентная схема замещения

стоты (рис. 3). Аппроксимация годографа в соответствии с предложенной эквивалентной схемой пока-

зана на рис. 4 сплошной линией. Экспериментальные точки представляют собой часть полуокружности. Подобную зависимость описывает эквивалентная схема, представленная на вставке к рис. 4.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящей работы были проведены исследования электрических свойств перовскита MAPbI<sub>3</sub> с помощью импедансной спектроскопии. Был построен годограф, на основании которого предложена эквивалентная схема замещения, учитывающая сопротивление и емкость образца, а также сопротивление контактов. Установлено, что проводимость в области частот 1–13 МГц возрастает с частотой по степенному закону, что указывает на прыжковый механизм переноса носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-32-00417 мол\_а).

- [1] Akihiro K., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. *J Am Chem Soc.* 2009. **131** (October). P. 6050.
- [2] Saliba M., Matsui T., Seo J.-Y., et al. *Energy Environ. Sci.* [Internet]. 2016. **9**(6). P. 1989.
- [3] Deschler F., Price M., Pathak S., et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. **5**, N 8. P. 1421.
- [4] Tan Z.-K., Moghaddam R.S., Lai M.L. et al. *Nat. Nanotechnol.* 2014. **9**, 9. P. 687.
- [5] Yang W., Yao Y., Wu C.Q. *J. Appl. Phys.* 2015. **117**, N 9. 095502.
- [6] Niu G., Guo X., Wang L. *J. Mater. Chem. A.* 2015. **3**, N 17. P. 8970.
- [7] Saidaminov M.I., Haque M.A., Savoie M. et al. *Adv. Mater.* 2016. P. 8144.
- [8] Sutherland B.R., Johnston A.K., Ip A.H. et al. *ACS Photonics.* 2015. **2**, N 8. P. 1117.
- [9] Li Z., Mercado C.C., Yang M., Palay E., Zhu K. *Chem. Commun.* 2017. **53**, N 16. P. 2467.
- [10] Dualeh A., Moehl T., Tetreault N. et al. *ACS Nano.* 2014. **8**, N 1. P. 362.
- [11] Pitarch-Tena D., Ngo T.T., Valles-Pelarda M., Pauporte T., Mora-Sero I. *ACS Energy Lett.* 2018. **3**, N 4. P. 1044.
- [12] Pascoe A.R., Duffy N.W., Scully A.D., Huang F., Cheng Y.-B. *J. Phys. Chem. C.* 2015. **119**, N 9. P. 4444.
- [13] Raga S.R., Qi Y. *J. Phys. Chem. C.* 2016. **120**, N 50. P. 28519.
- [14] Ormont M.A., Zvyagin I.P. *Semiconductors.* 2018. **52**, N 2. P. 161.
- [15] Ормонт М. А. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон.* 2011. № 2, P. 57. (Ormont M. A. *Mosc. Univ. Phys. Bull.*) 2011. **66**, N 2. P. 162.
- [16] Звягин И. П. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках.* М.: МГУ, 1984.

## Impedance Spectroscopy of MAPbI<sub>3</sub>

K. A. Savin<sup>1,a</sup>, E. Perchenko<sup>1,b</sup>, D. V. Amasev<sup>2,c</sup>

<sup>1</sup>Department of general physics, faculty of physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

<sup>2</sup>Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences Moscow, 119991, Russia

E-mail: <sup>a</sup>savinkonstantin93@gmail.com, <sup>b</sup>perchenkoelizaveta@gmail.com, <sup>c</sup>amoslegkie@gmail.com

Perovskite MAPbI<sub>3</sub> is considered to be extremely promising for various photovoltaic applications. In connection with such an application, it is important to investigate the transfer of charge carriers in the material used. In this study, using impedance spectroscopy, we determined that the conductivity in polycrystalline MAPbI<sub>3</sub> with a grain size of 0.1–1 μm is given by the hopping mechanism of charge carrier transfer. Also, based on the hodograph of the perovskite samples, we proposed an equivalent circuit for replacing the samples studied.

PACS: 72.80.Le

*Keywords:* perovskites, solar cells, photodetectors, impedance spectroscopy, conductivity.  
*Received 16 May 2018.*

**Сведения об авторах**

1. Савин Константин Антонович — аспирант; e-mail: savinkonstantin93@gmail.com.
  2. Перченко Елизавета Михайловна — бакалавр; e-mail: perchenkoelizaveta@gmail.com.
  3. Амасев Дмитрий Валерьевич — аспирант; e-mail: amoslegkie@gmail.com.
-