

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 539.232

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).365-373

ГРНТИ 29.29.21

Специальность ВАК 2.2.2

Научная статья

КОНКУРИРУЮЩИЕ МЕХАНИЗМЫ РОСТА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ MAPbI₃

Рябко А. А.¹, Овезов М. К.¹, Максимов А. И.², Алешин А. Н.¹, Мошников В. А.²

¹Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук
(Санкт-Петербург, Россия)

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия)

Аннотация Представлены результаты исследования тонких поликристаллических перовскитных слоев CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃). Полученные слои MAPbI₃ обладают характерным спектром поглощения, оптической шириной запрещенной зоны и фотооткликом на облучение в видимой области спектра. Обнаружено два механизма кристаллизации в слое MAPbI₃ в процессе нагрева, обеспечивающие формирование пленки из кристаллитов с характерными размерами 100–200 нм и удлинённых дендритных структур с размерами более 50 мкм. Транспорт в исследованных пленках описывается моделью токов, ограниченных пространственным зарядом, при наличии гистерезиса вольт-амперных характеристик, обусловленного миграцией ионов.

Ключевые слова: перовскит, металлоорганический, гибридный, MAPbI₃, центрифугирование, механизмы кристаллизации, дендриты

Для цитирования: Рябко А. А., Овезов М. К., Максимов А. И., Алешин А. Н., Мошников В. А. Конкурирующие механизмы роста при формировании поликристаллической пленки MAPbI₃ // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 365-373. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).365-373

Research Article

COMPETING GROWTH MECHANISMS DURING THE FORMATION OF A MAPbI₃ POLYCRYSTALLINE FILM

Ryabko A. A.¹, Ovezov M. K.¹, Maksimov A. I.², Aleshin A. N.¹, Moshnikov V. A.²

¹The Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (Saint Petersburg, Russia)

²Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI" (Saint Petersburg, Russia)

Abstract The results of studying thin polycrystalline perovskite layers of CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) are presented. The resulting MAPbI₃ layers demonstrate a characteristic absorption spectrum, optical band gap, and photoresponse to irradiation in the visible region of the spectrum. Two crystallization mechanisms have been found in the MAPbI₃ layer during heating, which ensure the formation of a film of crystallites with characteristic sizes of 100–200 nm and long dendritic structures with a length of more than 50 μm. A space-charge-limited current regime has been registered, as well as hysteresis due to ion migration.

Keywords: perovskite, metallo-organic, hybrid, MAPbI₃, centrifugation, crystallization mechanisms, dendrites

For citation: Ryabko A. A., Ovezov M. K., Maksimov A. I., Aleshin A. N., Moshnikov V. A. Competing growth mechanisms during the formation of a MAPbI₃ polycrystalline film // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 365-373. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).365-373

Введение

Металлоорганический гибридный перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) на сегодняшний день считается особенно перспективным материалом для оптоэлектронных устройств. Интерес представляют, как поликристаллические слои, так и монокристаллы MAPbI_3 . На основе монокристаллического MAPbI_3 , который обладает более низкой плотностью ловушечных состояний ($\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$) и большей длиной диффузии носителей заряда ($>175 \text{ мкм}$), чем в поликристаллических пленках, разрабатывают фотодетекторы и детекторы рентгеновского излучения [1, 2]. В качестве более дешевого материала для создания детекторов рентгеновского излучения используют толстые ($\sim 400 \text{ мкм}$) поликристаллические слои MAPbI_3 [3]. Наконец тонкие поликристаллические пленки MAPbI_3 являются наиболее широко используемым материалом в перовскитной фотовольтаике [4-6]. Также тонкие поликристаллические перовскитные слои используют для получения мемристорных структур [7]. При этом в отличие от мемристоров на основе оксидов металлов или полимеров перовскитные мемристоры чувствительны к облучению в видимой области, которое влияет на процессы формовки и переключения, представляя собой новое функциональное устройство [8, 9]. Отдельно следует упомянуть большое количество исследований в области синтеза и применения перовскитных наноматериалов 0D, 1D и 2D – размерности, которые используются, как для модификации устройств на основе тонких поликристаллических пленок, так и для создания на их основе оптоэлектронных устройств [10, 11].

Для формирования перовскитных слоев используются различные методы (нанесение ракельным лезвием, распыление, струйная и трафаретная печать, парофазное осаждение), в лабораторных условиях основным методом нанесения является центрифугирование [12]. Хотя некоторые методы нанесения перовскитных слоев могут быть более перспективными для массового производства фотовольтаических структур, многие параметры формирования поликристаллических пленок методом центрифугирования (такие как состав растворителя, соотношение прекурсоров в растворе, параметры атмосферы, температура нагрева подложки и т. д.) будут также ключевыми в других методах нанесения перовскитных слоев из раствора.

В данной работе исследовались особенности формирования пленки MAPbI_3 методом одностадийного центрифугирования, при этом были обнаружены два конкурирующих механизма роста кристаллитов.

Эксперимент

Для приготовления образцов были использованы порошки металлоорганических перовскитов MAPbI_3 , приобретенные в Xi'an Polymer Light Technology Corp. и применявшиеся без дополнительной обработки. Пленки MAPbI_3 наносились методом центрифугирования из раствора диметилформамида и

диметилсульфоксида в объемных долях 4 : 1 с концентрацией MAPbI_3 300 мг/мл. Скорость центрифугирования составляла 3000 об/мин в течение 30 секунд с предварительным центрифугированием на скорости 1000 об/мин в течение 10 секунд. Нагрев подложек, сразу после процесса центрифугирования, для обеспечения кристаллизации осуществлялся в воздушной атмосфере при температуре 110 °С в течение 10 минут. Для определения оптической ширины запрещенной зоны пленка MAPbI_3 наносилась на стеклянную подложку, для исследования особенностей роста кристаллитов использовалась полированная кремниевая подложка. Для регистрации фотоотклика пленка MAPbI_3 наносилась на керамическую подложку с встречно-штыревыми золотыми электродами. Ширина электродов и расстояние между ними составляли 25 мкм. Подложки перед нанесением перовскитных слоев последовательно очищались в ацетоне, изопропиловом спирте и дистиллированной воде в течение 10 минут в ультразвуковой ванне.

В качестве источника облучения для регистрации фотоотклика использовался зеленый светодиод с пиковой длиной волны 525 нм. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) производились с использованием пикоамперметра Keithley 6487. Спектры поглощения получены с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Морфология образцов исследовалась с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ-312 и зондовой нанолaborатории Интегра Терма (NT-MDT).

Результаты и обсуждение

Результаты атомно-силовой микроскопии с размерами полей сканирования 1x1 и 20x20 мкм представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, на поверхности кремниевой подложки наблюдается как тонкая пленка из кристаллитов, так и вытянутые дендритные структуры. На АСМ-изображении в фазовом контрасте (рисунки 1 б) отчетливо наблюдаются границы зерен с размерами 100–200 нм. В то время как из изображений с полем сканирования 20x20 мкм наблюдаются вытянутые дендритные структуры MAPbI_3 . Характерный длина дендритных структур по данным оптической микроскопии составляет более 50 мкм (рисунок 2).

Таким образом, морфология перовскитной пленки MAPbI_3 указывает на два механизма формирования кристаллитов пленки. Очевидно, что испарение растворителя из раствора MAPbI_3 при нагреве может приводить к увеличению концентрации растворенного вещества в приповерхностной области. Также градиент температуры от поверхности подложки к поверхности пленки приводит к уменьшению растворимости MAPbI_3 в приповерхностной области. Таким образом, обеспечиваются условия нуклеации в приповерхностной области пленки раствора с последующим ростом дендритных структур (рисунок 1 в, г). В то же время энергетически выгодна нуклеация на границе раздела фаз, которая обуславливает

рост поликристаллической пленки непосредственно на поверхности подложки (рисунок 1 а, б).

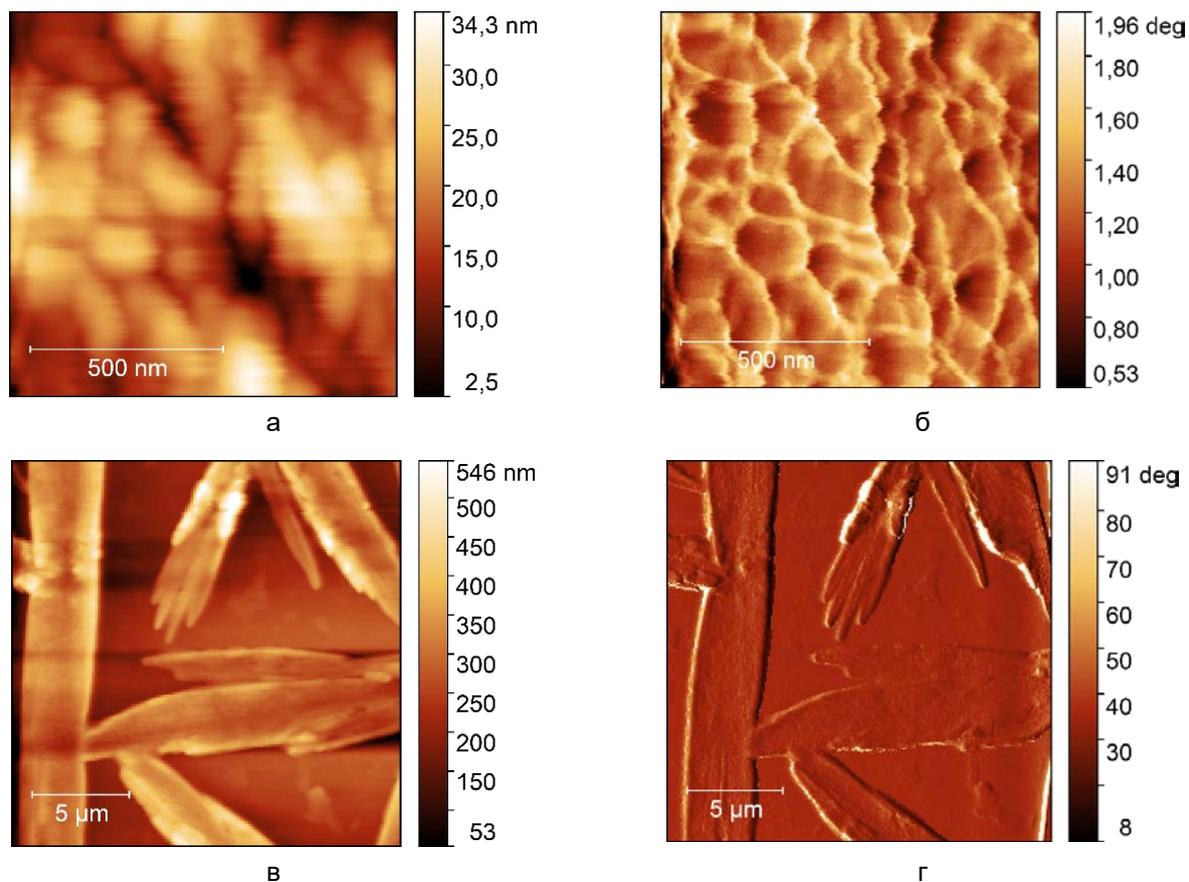


Рисунок 1. АСМ-изображения слоя MAPbI_3 , сформированного на Si-подложке, с полем сканирования 1×1 мкм: а) топология и б) фазовый контраст; и с полем сканирования 20×20 мкм: в) топология и г) фазовый контраст

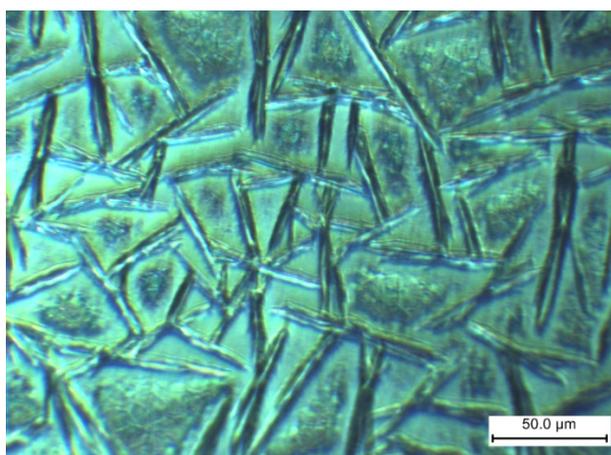


Рисунок 2. Оптическая микроскопия пленки MAPbI_3 , сформированной на Si-подложке

Полученные в работе образцы тонких поликристаллических пленок MAPbI_3 демонстрировали характерный спектр поглощения (рисунок 3). Оптическая ширина запрещенной зоны образца определялась в координатах Тауца $(ah\nu)^{1/r}$ от $h\nu$ путём экстраполяции линейного участка на ось абсцисс, где r – соответствует типу

зависимости коэффициента поглощения полупроводника от длины волны облучения (большей края поглощения полупроводника). Поскольку MAPbI_3 является прямозонным полупроводником, коэффициент поглощения описывается корневой зависимостью от длины волны ($r = 1/2$). Оптическая ширина запрещенной зоны для полученных образцов составила $E_g \approx 1,58$ эВ, что также является характерным значением для поликристаллических пленок MAPbI_3 (рисунок 3).

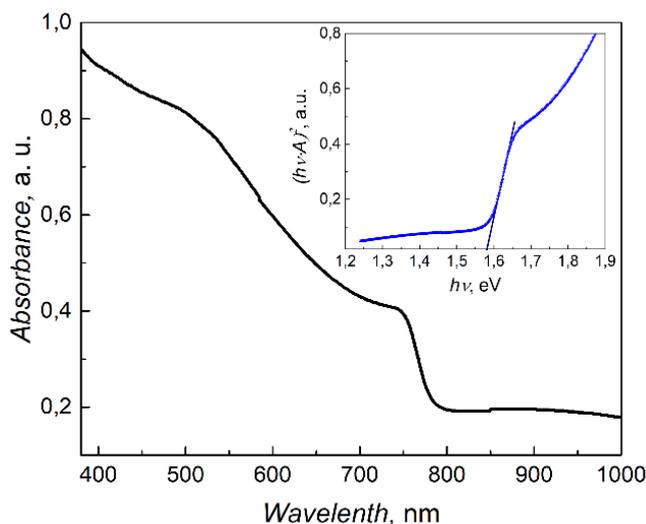


Рисунок 3. Спектр оптической плотности слоя MAPbI_3 и спектр оптической плотности в координатах Тауца (вставка) для определения оптической ширины запрещенной зоны

Измерение ВАХ пленок MAPbI_3 , полученных на керамических подложках с встречно-штыревыми электродами, проводилось в диапазоне от -1.5В до $+1.5\text{В}$ в условиях темноты и облучения для регистрации фоточувствительности формируемых поликристаллических слоев. Облучение пленок MAPbI_3 зеленым светодиодом обеспечивало изменение сопротивления приблизительно на 2 порядка (рисунок 4).

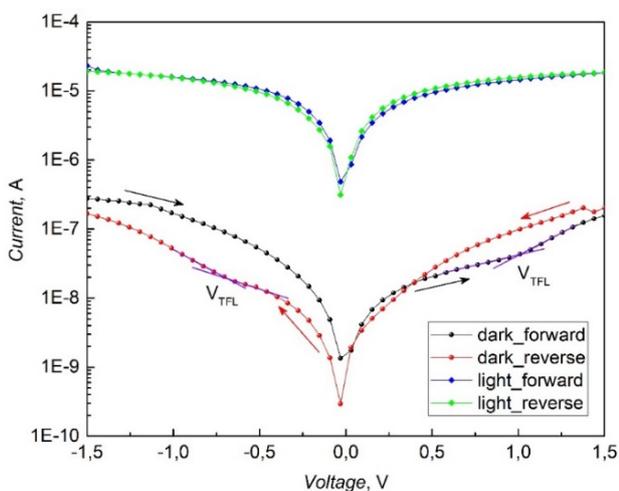


Рисунок 4. Вольтамперные характеристики поликристаллических пленок MAPbI_3 сформированных на керамических подложках с встречно-штыревыми Au электродами, в условиях темноты и при облучении зеленым светодиодом с пиковой длиной волны 525 нм

Как видно из рисунка 4, ВАХ в условиях темноты и облучения отличаются не только по амплитуде, но также и характером зависимостей. В условиях темноты поликристаллической слой MAPbI_3 оказывается достаточно высокоомным, чтобы наблюдать режим тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). С ростом напряжения растет концентрация инжектированных носителей заряда и, следовательно, степень заполнения ловушек. При некотором значении напряжения наступает полное заполнение ловушек $V_{\text{пзл}}$ (V_{TFL}), которое отмечено на рисунке 4, аналогично работе [6]. Значение напряжения для заполнения ловушек пропорционально плотности состояний ловушек. В поликристаллических перовскитных слоях концентрацию ловушек связывают с концентрацией границ зерен и, соответственно, со средним размерам кристаллитов. Отмеченные значения на графике $V_{\text{пзл}}$ указывают на небольшую плотность ловушечных состояний относительно литературных данных для тонких поликристаллических слоев с учетом больших межэлектродных расстояний. Наблюдаемый гистерезис темновых ВАХ предопределяется миграцией ионов (преимущественно Γ^-) при приложении постоянного поля. В условиях облучения концентрация фотогенерированных свободных носителей заряда велика и режим ТОПЗ не наблюдается, однако наблюдается небольшой гистерезис, обусловленный миграцией ионов.

Хотя процессы гетерогенной нуклеации будут значительно отличаться при использовании полированной поверхности кремниевой подложки по сравнению, например, с керамической подложкой, мы предполагаем, что в условиях нашего эксперимента оба механизма роста кристаллитов наблюдаются при использовании подложек разного типа. На это указывает небольшое значение напряжения полного заполнения ловушек при значительном расстоянии между электродами. Таким образом, условия испарения растворителя, градиент температуры (и соответственно толщина пленки раствора), характеристики поверхности подложки будут предопределять конкуренцию механизмов роста кристаллитов и, в конечном итоге, свойства слоев.

Заключение

В работе, с помощью одностадийного центрифугирования, были получены пленки MAPbI_3 , имеющие характерный спектр поглощения, определяющий эффективную оптическую ширину запрещенной зоны. Исследование морфологии пленок методами оптической и атомно-силовой микроскопии показало наличие, как областей пленки, состоящих из кристаллитов с характерными размерами 100–200 нм, так и формирование удлиненных дендритных структур MAPbI_3 с характерными размерами более 50 мкм. Полученная морфология указывает на два конкурирующие механизма кристаллизации, обусловленных нуклеацией на границе поверхности подложки и раствора MAPbI_3 , а также нуклеацией вблизи поверхности раствора MAPbI_3 на подложке. При исследовании вольтамперных характеристик пленок MAPbI_3 ,

сформированных на керамических подложках с встречно-штыревыми электродами, был обнаружен режим ТОПЗ, а также гистерезис, обусловленный миграцией ионов. Длинные дендритные структуры в пленке MAPbI₃ могут обеспечивать небольшую концентрацию ловушечных состояний и, соответственно, невысокие значения напряжений полного заполнения ловушек. Обнаружено, что облучение полученных слоев приводит к возрастанию проводимости приблизительно на 2 порядка.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-42-10029, <https://rscf.ru/project/23-42-10029/>.

Список литературы

1. Lian Z., Yan Q., Gao T., Ding J., Lv Q., Ning C., Li Q., Sun J.-L. Perovskite CH₃NH₃PbI₃(Cl) Single Crystals: Rapid Solution Growth, Unparalleled Crystalline Quality, and Low Trap Density toward 10⁸ cm⁻³ // *Journal of the American Chemical Society*. 2016. 138(30). 9409-9412. DOI: 10.1021/jacs.6b05683
2. Rong S. S., Faheem M. B., Li Y.-B. Perovskite single crystals: Synthesis, properties, and applications // *Journal of Electronic Science and Technology*. 2021. 19(2). 100081. DOI: 10.1016/j.jnlest.2021.100081
3. Churl Kim Y., Hee Kim K., Son D.-Y., Jeong D.-N., Seo J.-Y., Suk Choi Y., Taek Han I., Yoon Lee S., Park N.-G. Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging // *Nature*. 2017. 550(7674). 87-91. DOI: 10.1038/nature24032
4. Im J. H., Kim H. S., Park N. G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃ // *APL Materials*. 2014. 2(8). 081510. DOI: 10.1063/1.4891275
5. Zhou Y., Yang M., Wu W., Vasiliev A. L., Zhu K., Padture N. P. Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. 3(15). 8178-8184. DOI: 10.1039/C5TA00477B
6. Ahmed D. S., Mohammed B. K., Mohammed M. K. A. Long-term stable and hysteresis-free planar perovskite solar cells using green antisolvent strategy // *Journal of Materials Science*. 2021. 56(27). 15205-15214. DOI: 10.1007/s10853-021-06200-w
7. Zhao X., Xu H., Wang Z., Lin Y., Liu Y. Memristors with organic-inorganic halide perovskites // *InfoMat*. 2019. 1(2). 183-210. DOI: 10.1002/inf2.12012
8. Ham S., Choi S., Cho H., Na S.-I., Wang G. Photonic organolead halide perovskite artificial synapse capable of accelerated learning at low power inspired by dopamine-facilitated synaptic activity // *Advanced Functional Materials*. 2019. 29(5). 1806646. DOI: 10.1002/adfm.201806646
9. Zhu X., Lee J., Lu W. D. Iodine vacancy redistribution in organic-inorganic halide perovskite films and resistive switching effects // *Advanced Materials*. 2017. 29(29). 1700527. DOI: 10.1002/adma.201700527
10. Liu X., Wang Y., Wang Y., Zhao Y., Yu J., Shan X., Tong Y., Lian X., Wan X., Wang L., Tian P., Kuo H.-C. Recent advances in perovskites-based optoelectronics // *Nanotechnology Reviews*. 2022. 11(1). 3063-3094. DOI: 10.1515/ntrev-2022-0494
11. Алешин А. Н., Белорус А. О., Врублевский И. А., Истомина М. С., Кондратьев В. М., Королев Д. В., Максимов А. И., Мошников В. А., Муратова Е. Н., Налимова С. С., Пухова В. М., Рыжов О. А., Семенова А. А., Смердов Р. С.,

Спивак Ю. М., Чернякова Е. В. Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика. Санкт-Петербург, СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. 280 с.

12. Zhang Y., Zhang H., Zhang X., Wei L., Zhang B., Sun Y., Hai G., Li Yu-jie. Major impediment to highly efficient, stable and low-cost perovskite solar cells // *Metals*. 2018. 8(11). 964. DOI: 10.3390/met8110964

References

1. Lian Z., Yan Q., Gao T., Ding J., Lv Q., Ning C., Li Q., Sun J.-L. Perovskite CH₃NH₃PbI₃(Cl) Single Crystals: Rapid Solution Growth, Unparalleled Crystalline Quality, and Low Trap Density toward 108 cm⁻³ // *Journal of the American Chemical Society*. 2016. 138(30). 9409-9412. DOI: 10.1021/jacs.6b05683

2. Rong S. S., Faheem M. B., Li Y.-B. Perovskite single crystals: Synthesis, properties, and applications // *Journal of Electronic Science and Technology*. 2021. 19(2). 100081. DOI: 10.1016/j.jnlest.2021.100081

3. Churl Kim Y., Hee Kim K., Son D.-Y., Jeong D.-N., Seo J.-Y., Suk Choi Y., Taek Han I., Yoon Lee S., Park N.-G. Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging // *Nature*. 2017. 550(7674). 87-91. DOI: 10.1038/nature24032

4. Im J. H., Kim H. S., Park N. G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃ // *APL Materials*. 2014. 2(8). 081510. DOI: 10.1063/1.4891275

5. Zhou Y., Yang M., Wu W., Vasiliev A. L., Zhu K., Padture N. P. Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. 3(15). 8178-8184. DOI: 10.1039/C5TA00477B

6. Ahmed D. S., Mohammed B. K., Mohammed M. K. A. Long-term stable and hysteresis-free planar perovskite solar cells using green antisolvent strategy // *Journal of Materials Science*. 2021. 56(27). 15205-15214. DOI: 10.1007/s10853-021-06200-w

7. Zhao X., Xu H., Wang Z., Lin Y., Liu Y. Memristors with organic-inorganic halide perovskites // *InfoMat*. 2019. 1(2). 183-210. DOI: 10.1002/inf2.12012

8. Ham S., Choi S., Cho H., Na S.-I., Wang G. Photonic organolead halide perovskite artificial synapse capable of accelerated learning at low power inspired by dopamine-facilitated synaptic activity // *Advanced Functional Materials*. 2019. 29(5). 1806646. DOI:10.1002/adfm.201806646

9. Zhu X., Lee J., Lu W. D. Iodine vacancy redistribution in organic-inorganic halide perovskite films and resistive switching effects // *Advanced Materials*. 2017. 29(29). 1700527. DOI: 10.1002/adma.201700527

10. Liu X., Wang Y., Wang Y., Zhao Y., Yu J., Shan X., Tong Y., Lian X., Wan X., Wang L., Tian P., Kuo H.-C. Recent advances in perovskites-based optoelectronics // *Nanotechnology Reviews*. 2022. 11(1). 3063-3094. DOI: 10.1515/ntrev-2022-049411

11. Aleshin A. N., Belorus A. O., Vrublevsky I. A., Istomina M. S., Kondratiev V. M., Korolev D. V., Maksimov A. I., Moshnikov V. A., Muratova E. N., Nalimova S. S., Pukhova V. M., Ryzhov O. A., Semenova A. A., Smerdov R. S., Spivak Yu. M., Chernyakova E. V. Nanochastitsy, nanosistemy i ikh primeneniye. Sensorika, energetika, diagnostika [Nanoparticles, nanosystems and their application. Sensorics, energetics, diagnostics]. Saint Petersburg, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI" Publ., 2020. 280 p.

12. Zhang Y., Zhang H., Zhang X., Wei L., Zhang B., Sun Y., Hai G., Li Yu-jie. Major impediment to highly efficient, stable and low-cost perovskite solar cells // *Metals*. 2018. 8(11). 964. DOI: 10.3390/met8110964

Информация об авторах

Рябко Андрей Андреевич – кандидат технических наук, младший научный сотрудник, Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0001-9626-7612, a.a.ryabko93@yandex.ru

Овезов Максат Кемалович – магистр, младший научный сотрудник, Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0009-0009-6273-1478, strontiumx94@gmail.com

Максимов Александр Иванович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0003-0195-8870, aimaximov@mail.ru

Алешин Андрей Николаевич – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией, Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0001-5449-4446, aleshin.transport@mail.ioffe.ru

Мошников Вячеслав Алексеевич – доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0001-6500-5492, vamoshnikov@mail.ru