

06.1

## Терагерцевое поглощение в композитных пленках на основе металлоорганического перовскита и смешанного эфира целлюлозы

© А.В. Андрианов, А.Н. Алешин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: alex.andrianov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 2 марта 2020 г.

В окончательной редакции 2 марта 2020 г.

Принято к публикации 3 марта 2020 г.

Методом терагерцевой спектроскопии во временной области исследованы композиты на основе металлоорганического перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и смешанного эфира целлюлозы. Показано, что введение смешанных сложных эфиров целлюлозы в прекурсор металлоорганического перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  существенно модифицирует параметры перовскита в терагерцевой области, а также улучшает стабильность таких композитных пленок. Установлено, что добавка смешанного эфира целлюлозы в пленку перовскита приводит к значительному ослаблению полос терагерцевого поглощения в области частот порядка 1 и 2 ТГц, обусловленных возбуждением низкочастотных колебательных мод в молекулах перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Это может быть объяснено тем, что молекулы эфира целлюлозы, обволакивая молекулы перовскита, демпфируют низкочастотные колебания в них.

**Ключевые слова:** металлоорганические перовскиты, композиционные материалы, терагерцевая спектроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.10.49434.18269

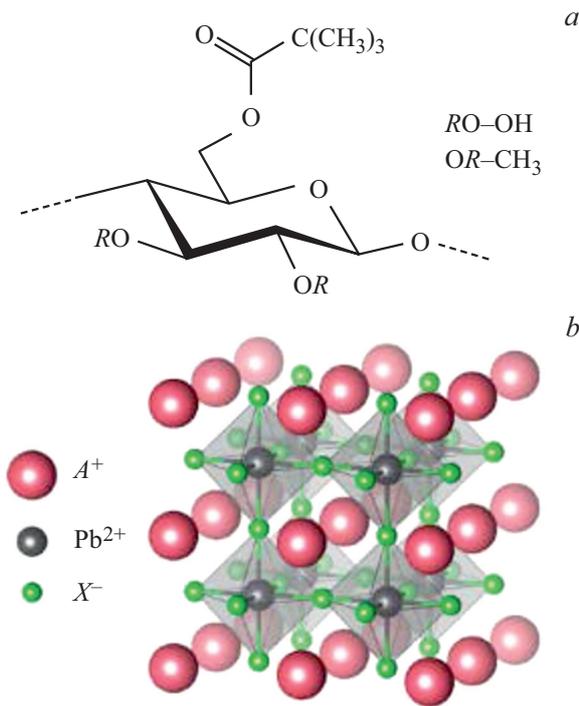
Материалы на основе металлоорганических перовскитов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$  ( $M = \text{Pb}, \text{Sn}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) привлекают большое внимание в связи с их использованием в качестве активных слоев высокоэффективных солнечных элементов (СЭ) [1], которые в 2020 г. достигли значений эффективности преобразования солнечной энергии 25.2% [2], что сопоставимо со значениями для тонкопленочных СЭ на основе аморфного кремния. В то же время причины, обуславливающие высокую эффективность перовскитных СЭ, продолжают оставаться не до конца ясными. Поэтому в настоящее время металлоорганические перовскиты интенсивно исследуются с помощью самых различных методов [1]. В частности, выполнен целый ряд исследований металлоорганических перовскитов в терагерцевой (ТГц) области спектра электромагнитных волн [3–5]. Наряду с этим вопросы стабильности перовскитных СЭ и светоизлучающих устройств, их чувствительности к влаге и кислороду являются основными проблемами, сдерживающими развитие этой технологии на данный момент [6]. Недавно было показано, что включение этилцеллюлозы в пленку перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  приводит к улучшению стабильности композита вследствие образования водородных связей с  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , которые стабилизируют кристаллическую структуру металлоорганического перовскита [7,8]. При этом свойства композитных пленок на основе перовскитов и смешанных эфиров целлюлозы в ТГц-области спектра до сих пор не были изучены.

В настоящей работе исследованы оптические свойства пленок композита перовскит  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ –смешанный эфир целлюлозы в области спектра 0.2–2.9 ТГц. Установлено, что добавка эфира целлюлозы в пленку метал-

лоорганического перовскита, способствующая предотвращению быстрой деградации перовскита и повышению стабильности его фотоэлектрических свойств в области межзонного поглощения [8], в то же время приводит к значительному ослаблению полос ТГц-поглощения в области частот порядка 1 и 2 ТГц, обусловленных возбуждением низкочастотных колебательных мод в молекулах перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

Для приготовления образцов использовался порошок металлоорганического перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (Xi'an Polymer Light Technology Corp.) с шириной запрещенной зоны  $E_g \sim 2.3 \text{ eV}$  без дополнительной обработки. Смешанный сложный эфир целлюлозы (mixed cellulose ester, CE) был синтезирован по аналогии с предыдущими работами [9]. Для исследования был выбран смешанный эфир целлюлозы с ацетотриметилацетатом. На рис. 1, *a, b* показаны химическая структура смешанного эфира целлюлозы, а также структура металлоорганического перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , использованного в настоящей работе.

Смешанный сложный эфир целлюлозы, показанный на рис. 1, *a*, и порошок перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (рис. 1, *b*) по отдельности растворялись в ДМФА (N, N-диметилформамиде), растворы смешивались вместе при различном относительном содержании компонентов с последующей обработкой на ультразвуковой мешалке Bandelin Sonopuls HD 2070 ( $f \sim 20 \text{ kHz}$ ) в течение 10 min. Полученные растворы наносились на кремниевые подложки (КДБ-10) методом полива, после чего образцы высушивались при  $100^\circ\text{C}$  в течение 10 min и выдерживались в вакуумных эксикаторах до проведения измерений. Толщина пленок, полученных методом поли-



**Рис. 1.** Химическая структура смешанного эфира целлюлозы с ацетотриметилацетатом (а) и металлоорганического перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (b). А — моновалентный катион  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , X — ион галогена  $\text{I}^-$ .

ва, согласно результатам атомно-силовой микроскопии, составила  $\sim 2 \mu\text{m}$ . Были приготовлены и исследованы пленки композита перовскит  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  — смешанный эфир целлюлозы ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{CE}$ ) с различным соотношением компонентов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и CE: от 100% перовскита до композитов с соотношением 0.95:0.05, 0.9:0.1, 0.7:0.3 и 0.4:0.6.

Исследование THz-характеристик тонких пленок композита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{CE}$ , нанесенных на кремниевые подложки, проводилось методом THz-спектроскопии во временной области (методика THz-TDS). Широкополосное THz-излучение генерировалось при наклонном ( $45^\circ$ ) падении на пластинку  $n\text{-InAs}(100)$  импульсов титан-сапфирового лазера длительностью 15 fs с центральной длиной волны 800 nm, следующих с частотой 80 MHz и имеющих энергию в импульсе порядка 2.5 nJ. Детектирование импульсного THz-излучения проводилось методом электрооптического стробирования THz-волновых форм в кристалле ZnTe ориентации (110) толщиной 1 mm. Измерялось пропускание THz-излучения при его нормальном падении на образец Si с пленкой композита. В настоящей работе применялся дифференциальный вариант методики THz-TDS [10]. Измерения проводились в спектральной области 0.2–2.9 THz со спектральным разрешением 0.1 THz при комнатной температуре (293 K) на воздухе с влажностью порядка 56%.

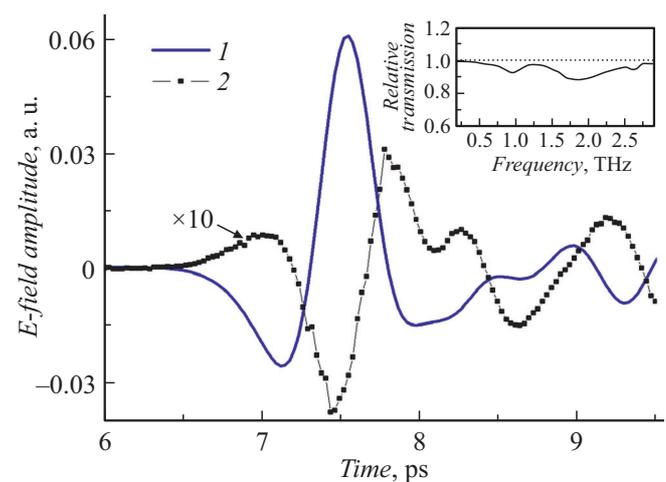
Комплексный коэффициент дифференциального пропускания  $K_d(\omega)$  образца с тонкой пленкой исследуемого

материала ( $\|d \frac{\omega}{c} \tilde{n}\| \ll 1$ , где  $d$  — толщина пленки,  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота,  $\tilde{n} = n + ik$  — комплексный показатель преломления материала пленки,  $c$  — скорость света,  $k$  — коэффициент экстинкции, прямо связанный с коэффициентом поглощения THz-мощности  $\alpha = 2 \frac{\omega k}{c}$ ) на толстой подложке с показателем преломления  $n_s$  может быть представлен в следующей форме [10]:

$$K_d(\omega) = \frac{E_{dif}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} = i \frac{\omega d}{c(n_s + 1)} (\tilde{n}^2 - 1) = i \frac{\omega d}{c(n_s + 1)} (n^2 - k^2 - 1 + i2nk). \quad (1)$$

В уравнении (1)  $E_{dif}(\omega)$  — комплексная амплитуда дифференциального THz-сигнала для образца с исследуемой тонкой пленкой, которая есть  $E_{dif}(\omega) = E_{film}(\omega) - E_{ref}(\omega)$ . Величины  $E_{film}(\omega)$  и  $E_{ref}(\omega)$  — соответственно комплексная амплитуда THz-сигнала, прошедшего через образец с исследуемой пленкой, и амплитуда сигнала, прошедшего через опорный образец (без композитной пленки). Комплексные амплитуды THz-сигналов могут быть получены с помощью фурье-преобразования соответствующих волновых форм. Обработка данных THz-пропускания с использованием уравнения (1) позволяет получить спектры THz-характеристик (коэффициента экстинкции и показателя преломления) для исследуемого материала [10].

На рис. 2 показаны характерные волновые формы THz-сигнала, пропущенного через чистую подложку Si, и дифференциального THz-сигнала для образца Si с пленкой композита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{CE}$  с соотношением объемных долей 0.9 и 0.1 и толщиной  $\sim 2 \mu\text{m}$ . Форма дифференциального сигнала отражает ослабление амплитуды и временное запаздывание THz-импульса, про-



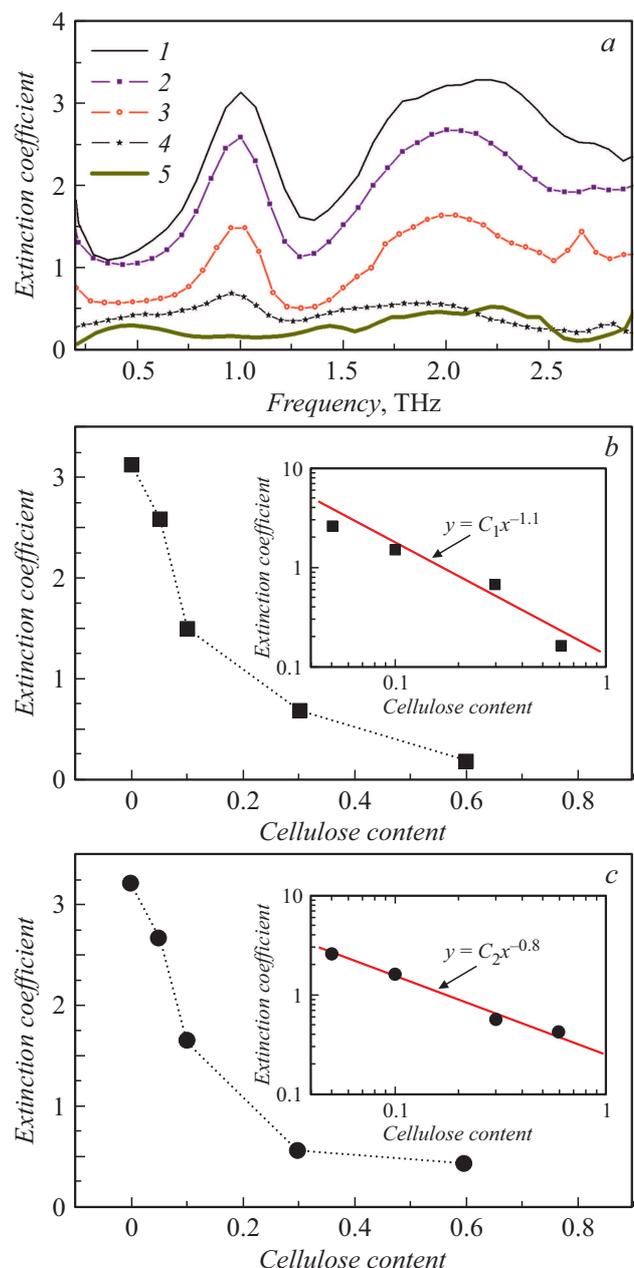
**Рис. 2.** Характерные волновые формы сигнала THz-излучения, прошедшего через опорный образец  $c\text{-Si}$  (1), и дифференциального THz-сигнала (2) для образца  $c\text{-Si}$  с пленкой толщиной  $2 \mu\text{m}$  композита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{CE}$  с соотношением объемных долей 0.9:0.1. На вставке показан THz-спектр относительного пропускания  $T_{film+c-Si}/T_{c-Si}$  для образца с пленкой данного композита.

шедшего через образец с пленкой исследуемого композита. На вставке приведен также ТГц-спектр относительного пропускания  $T_{film+c-Si}/T_{c-Si}$  (где  $T_{film+c-Si}$  и  $T_{c-Si}$  — амплитудные коэффициенты ТГц-пропускания образца с пленкой композита и опорного образца соответственно) для образца с пленкой данного композита. В спектре видны полосы поглощения при частотах порядка 0.96 и 1.92 ТГц, ранее наблюдавшиеся в спектрах ТГц-поглощения объемного  $CH_3NH_3PbI_3$  [11,12], обусловленные возбуждением низкочастотных колебательных мод в молекулах перовскита.

На рис. 3,а приведены ТГц-спектры коэффициента экстинкции (характеристика поглощения) в области 0.2–2.9 ТГц для композитов  $CH_3NH_3PbI_3:CE$  с различной объемной долей целлюлозы. Можно видеть, что значения коэффициента экстинкции как на полосе поглощения в области 1 ТГц, так и на полосе в области 2 ТГц в композите значительно уменьшаются с ростом содержания в нем смешанного эфира целлюлозы (см. также рис. 3, b, c). При этом резкий спад коэффициента экстинкции происходит при изменении содержания целлюлозы от 0 до 30%. При дальнейшем росте содержания целлюлозы в композите особенности, связанные с возбуждением колебательных мод в области 1 и 2 ТГц, характерные для объемного перовскита  $CH_3NH_3PbI_3$  [11,12], уже не просматриваются в спектре коэффициента экстинкции. Данные, приведенные на рис. 3, b, c, показывают, что спад значений ТГц-коэффициента экстинкции в композите  $CH_3NH_3PbI_3:CE$  с ростом объемной доли целлюлозы может быть аппроксимирован степенной функцией с показателем степени  $-(0.8-1.1)$ .

Наблюдаемые закономерности могут быть связаны с тем, что молекулы смешанного эфира целлюлозы, обволакивая молекулы перовскита, демпфируют низкочастотные колебания в них. При этом эфир целлюлозы предохраняет молекулы перовскита от их взаимодействия с окружающей средой (воздухом, парами воды и пр.) (см., например, [8]). Необходимо добавить, что, несмотря на то что измерения проводились на образцах композитов  $CH_3NH_3PbI_3:CE$ , находящихся на открытом воздухе, не было замечено деградации ТГц-характеристик приготовленных пленок композитов. Результаты ТГц-измерений, проведенных на свежеприготовленных образцах, воспроизводились после выдерживания образцов на воздухе в течение нескольких недель. Полученные композитные пленки  $CH_3NH_3PbI_3:CE$  перспективны при разработке новых эффективных композитных солнечных элементов, светодиодов и полевых транзисторов с повышенной стабильностью характеристик.

Таким образом, методом ТГц-спектроскопии во временной области исследованы композиты металлоорганический перовскит  $CH_3NH_3PbI_3$ –смешанный эфир целлюлозы в диапазоне частот 0.2–2.9 ТГц. Установлено, что добавка смешанного эфира целлюлозы в композит, способствующая предотвращению быстрой деградации



**Рис. 3.** а — спектры коэффициента экстинкции композита  $CH_3NH_3PbI_3:CE$  с различным соотношением компонентов  $CH_3NH_3PbI_3$  и  $CE$ : 1 — 100% перовскит, 2 — 0.95:0.05, 3 — 0.9:0.1, 4 — 0.7:0.3, 5 — 0.4:0.6; b и c — зависимости коэффициента экстинкции на частотах 1 (b) и 2 ТГц (c) для композита  $CH_3NH_3PbI_3:CE$  от содержания целлюлозы в композите. На вставке представлены результаты аппроксимации экспериментальных данных степенной функцией.

перовскита и повышению стабильности его фотоэлектрических свойств в области межзонного поглощения, в то же время приводит к значительному ослаблению полос ТГц-поглощения в области частот порядка 1 и 2 ТГц, обусловленных возбуждением низкочастотных колебательных мод в молекулах перовскита  $CH_3NH_3PbI_3$ . Данная закономерность может быть объ-

яснена тем, что молекулы эфира целлюлозы, обволакивая молекулы перовскита, демпфируют низкочастотные колебания в них.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность А.К. Хрипунову за предоставление смешанного эфира целлюлозы с ацетотриметилацетатом.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Ono L.K., Qi Y.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 093001.
- [2] NREL efficiency chart [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg) (дата обращения: январь 2020).
- [3] *Wehrenfennig C., Eperon C.E., Johnston M.B., Snaith H.J., Herz L.M.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 1584–1589.
- [4] *Wehrenfennig C., Liu M., Snaith H.J., Johnston M.B., Herz L.M.* // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 2269–2275.
- [5] *La-o-vorakit C., Salim T., Kadro J., Khuc M.-T., Haselsberger R., Cheng L., Xia H., Gurzadyan G.G., Su H., Lam Y.M., Markus R.A., Michel-Beyerle M.-E., Chia E.E.M.* // Nature Commun. 2015. V. 6. P. 7903.
- [6] *Manshor N.A., Wali Q., Wong K.K., Muzakir S.K., Fakharuddin A., Schmidt-Mende L., Jose R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 21629–21639.
- [7] *He J., Ng C.-F., Wong K.Y., Liu W., Chen T.* // ChemPlusChem. 2016. V. 81. P. 1292–1298.
- [8] *Aleshin A.N., Shirinkin P.P., Khripunov A.K., Shcherbakov I.P., Trapeznikova I.N., Petrov V.N.* // Cellulose. 2020. In press.
- [9] *Tsvetkov N.V., Bushin S.V., Bezrukova M.A., Astapenko E.P., Mikusheva N.G., Lebedeva E.V., Podseval'nikova A.N., Khripunov A.K.* // Cellulose. 2013. V. 20. P. 1057–1071.
- [10] *Andrianov A.V., Aleshin A.N., Truhin V.N., Bobylev A.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. P. 265101 (1–6).
- [11] *La-o-vorakit C., Xia H., Kadro J., Salim T., Zhao D., Ahmed T., Lam Y.M., Zhu J.-X., Marcus R.A., Michel-Beyerle M.-E., Chia E.E.M.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. P. 1–6.
- [12] *Андрианов А.В., Алешин А.Н., Матюшкин Л.Б.* // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. В. 1. С. 30–35.