Фотоэлектрические параметры фотоприемников на основе тонких микрокристаллических пленок перовскита CH₃NH₃Pbl₃

© Д.В. Амасев¹, К.А. Савин^{2,3,¶}, С.Н. Николаев³

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

[¶] E-mail: savinkonstantin93@gmail.com

Поступило в Редакцию 27 марта 2020 г. В окончательной редакции 3 апреля 2020 г. Принято к публикации 3 апреля 2020 г.

Исследованы фотоэлектрические характеристики фотодетекторов типа фотосопротивления на основе микрокристаллических пленок металлоорганического перовскита CH₃NH₃PbI₃ с золотыми и алюминиевыми контактами. Максимальная величина фоточувствительности фотодетекторов составила 30 A/W. Времена нарастания и спада фотопроводимости составляли от 2.6 до 25.5 µs.

Ключевые слова: фотодетекторы, металлоорганические перовскиты, фоточувствительность, фотопроводимость.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.13.49588.18316

Металлоорганические перовскиты на основе СН₃NH₃PbI₃ (или MAPbI₃) являются перспективными материалами для солнечных батарей, фотодетекторов, транзисторов и лазеров. Большой интерес к данному материалу вызван выдающимися свойствами материала, такими как ширина запрещенной зоны, оптимальная для создания солнечных элементов (1.6 eV), высокая подвижность и время жизни носителей заряда, которые являются ключевыми характеристиками для оптоэлектронных устройств. В частности, можно встретить большое количество работ, посвященных исследованию параметров фотодетекторов на основе как монокристаллического, так и микрокристаллического перовскита MAPbI₃ [1]. На данный момент для времен нарастания и спада фотопроводимости достигнуты значения от 10 ms до 100 ns, а величина спектральной фоточувствительности достигает нескольких сотен А/W. Однако при создании таких фотодетекторов используются высокотехнологичные установки, сложные структуры самого фотодетектора, а также высокие напряженности электрического поля и интенсивности падающего света.

Несмотря на большое число научных работ, в том числе обзорных [1–4], посвященных параметрам фотодетекторов на основе перовскита, попытки создания прибора, который был бы доступным и сравнительно простым в изготовлении, остаются актуальными. Поэтому в настоящей работе проведены исследования фотоэлектрических свойств прибора фоторезистивного типа на основе перовскита, полученного наиболее простым и доступным способом.

Тонкие пленки перовскита MAPbI₃ были приготовлены одноступенчатым методом из MAI и PbI₂ [5]. Образованные пленки перовскита имели толщину ~ 350 nm, обладали микрокристаллической структурой. Поверх полученных пленок перовскита методом термического осаждения были напылены контакты в планарной встречноштыревой конфигурации. Для фотоприемника № 1 (ФП1) в качестве материала контактов использовалось золото, а для фотоприемника № 2 (ФП2) — алюминий (из соображений доступности материала). Расстояние между контактами для ФП1 и ФП2 составляло соответственно 130 и 280 μ m, а длина контактов — 8.55 и 19 mm. Таким образом, площадь чувствительной области ФП1 составила 1.11 · 10⁻⁶ m², а ФП2 — 5.32 · 10⁻⁶ m². Поверхность изготовленных фотодетекторов не была инкапсулирована.

Вольт-амперная характеристика ФП1 исследовалась при электрических полях до 300 V/ст и во всем исследуемом диапазоне была линейной. Использование алюминия в качестве контактов для фотодетектора на основе перовскита приводит к образованию диода Шоттки и, как следствие, к нелинейности вольт-амперной характеристики.

Одной из ключевых характеристик любого фотодетектора является спектральная зависимость токовой фоточувствительности *S*₁. Данный параметр определяется соотношением

$$S_I = \frac{I_{ph} - I_d}{PS}$$

где I_{ph} — ток через прибор при освещении, I_d — ток в темноте, P — плотность мощности падающего освещения, S — площадь чувствительной области фотодетектора.

Для ФП1 и ФП2 были получены спектральные зависимости фоточувствительности при напряженности электрического поля ~ 75 V/cm (рис. 1). В качестве источника освещения использовалась галогенная лампа накаливания. Для обоих фотодетекторов можно видеть



Рис. 1. Спектры токовой фоточувствительности $\Phi\Pi 1$ (*1*) и $\Phi\Pi 2$ (*2*).



Рис. 2. Люкс-амперная характеристика ФП1.

резкое увеличение фоточувствительности вблизи края поглощения перовскита (1.6 eV). При этом S₁ для ФП1 достигла величины 1.58 A/W, а для ФП2 — порядка 30 А/W. Полученные значения сравнимы с литературными данными [6,7]. Однако следует отметить, что в нашем случае использовалась тонкая пленка перовскита, обладающая микрокристаллической структурой, полученная достаточно простым одноступенчатым методом. Поэтому величина фоточувствительности ниже, чем в работе [7], в которой исследования проводились на монокристалле перовскита. Кроме того, в данной работе величина напряженности электрического поля была в 5-10 раз выше, чем в нашем случае (из-за геометрии контактов). Также для $\Phi\Pi1$ (кривая 1) было обнаружено, что атмосфера воздуха не влияет на проводимость, несмотря на результаты измерений в работе [8].

Помимо спектральной зависимости фоточувствительности для ФП1 была получена люкс-амперная характеристика (ЛАХ) (рис. 2). Фотодетектор освещался фотонами с энергией 1.8 eV (межзонное поглощение). В зависимости от интенсивности падающего света изменялся фототок ΔI_{ph} , протекающий через фотодетектор. Данная зависимость была аппроксимирована в программе Origin 9 степенной функцией, для которой справедливо

$$\Delta I_{ph} \sim I^{\gamma},$$

где I — интенсивность падающего света, γ — показатель степени. В результате аппроксимации степенной функцией показатель γ равен единице, что означает линейную ЛАХ. Линейность характеристики указывает на то, что в данном материале преобладает мономолекулярный тип рекомбинации носителей заряда. Линейная ЛАХ является достоинством работы такого фотоприемника.

Другими важными характеристиками фотодетектора являются времена нарастания и спада фотопроводимости. Данные параметры для ФП1 и ФП2 (рис. 3) были получены при помощи осциллографа LeCroy waveRunner 62Xi-A, на который подавался сигнал с резистора, включенного в цепь с освещаемым светом фотодетектором. При этом в качестве источника освещения использовался импульсный лазер мощностью 20 mW с излучением на длине волны 650 nm. Длительность импульса составляла 0.5 ms, а частота повторений 1 kHz.

Из таблицы можно видеть, что времена нарастания и спада фотопроводимости ФП1 существенно меньше, чем для ФП2. Также данные значения находятся на уровне величин, представленных в работе [9], где структура прибора была более сложной, а также в работе [10], в которой проводимость осуществлялась в сандвич-кофигурации котактов, а не в планарной. Можно предположить, что различие во временах нарастания и спада может быть вызвано как геометрией контактов (расстояние между контактами в случае алюминиевых контактов в 2 раза больше), так и материалом контакта: энергетичесий уровень Ферми золота ближе к валентной зоне перовскита, чем энергетический уровень Ферми алюминия, что делает золото более перспективным материалом для контактов, чем алюминий. В то же время использование алюминия экономически выгоднее, поэтому фотоприемники на основе перовскита с алюминиевыми котактами также могут найти применение в тех случаях, когда быстродействие фотодетектора не является главным параметром.

В заключение отметим, что были созданы фотодетекторы фоторезистивного типа на основе металлоорганических перовскитов, полученных наиболее доступным

Времена нарастания и спада фотопроводимости ФП1 и ФП2

Параметр	ФП1	ФП2
Время нарастания, μs	2.6	13.4
Время спада, μs	4.3	3.19, 25.5



Рис. 3. Временны́е зависимости нарастания и спада фотопроводимости ФП1 (*a* — нарастание, *b* — спад) и ФП2 (*c* — нарастание, *d* — спад).

способом — одноступенчатым методом из жидкой фазы. Для ФП1 максимальная величина фоточувствительности при напряженности электрического поля 80 V/ст составила 1.58 A/W, а для ФП2 — 30 A/W. При этом ФП1 обладает линейной люкс-амперной характеристикой, а также временем нарастания/спада фотопроводимости 2.6/4.3 μ s, что позволяет ставить его на один уровень с более сложными и дорогими структурами.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект мол_а № 18-32-00417).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- Wang Y., Gao M., Wu J., Zhang X. // Chin. Phys. B. 2019.
 V. 28. N 1. P. 018502.
- [2] Miao J., Zhang F. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. N 7. P. 1741–1791.
- [3] Xie C., Liu C., Loi H., Yan F. / Adv. Funct. Mater. First published: 15 August 2019. P. 1903907. https://doi.org 10.1002/adfm.201903907
- [4] Mei F., Sun D., Mei S., Feng J., Zhou Y., Xu J., Xiao X. // Adv. Phys. X. 2019. V. 4. N 1. P. 1592709.
- [5] Saranin D.S., Mazov V.N., Luchnikov L.O., Lypenko D.A., Gostishev P.A., Muratov D.S., Podgorny D.A., Migunov D.M., Didenko S.I., Orlova M.N., Kuznetsov D.V., Tameev A.R., Di Carlo A. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. N 23. P. 6179–6186.
- [6] Yao F., Gui P., Zhang Q., Lin Q. // Mol. Syst. Des. Eng. 2018.
 V. 3. N 5. P. 702–716.
- [7] Lian Z., Yan Q., Lv Q., Wang Y., Liu L., Zhang L., Pan S., Li Q., Wang L., Sun J. // Sci. Rep. 2015. V. 5. N 1. P. 16563.

- [8] Амасев Д.В., Тамеев А.Р., Казанский А.Г. // ФТП. 2019.
 Т. 53. В. 12. С. 1625–1630.
 DOI: 10.21883/FTP.2019.12.48615.9202 [Пер. версия: 10.1134/S1063782619160024].
- [9] Li F., Ma C., Wang H., Hu W., Yu W., Sheikh A.D., Wu T. // Nature Commun. 2015. V. 6. N 1. P. 8238.
- [10] Dong R., Fang Y., Chae J., Dai J., Xiao Z., Dong Q., Yuan Y., Centrone A., Zeng X., Huang J. // Adv. Mater. 2015. V. 27. N 11. P. 1912–1918.