

03,04

Низкочастотный шум в композитных пленках на основе металлоорганического перовскита и частиц диоксида титана

© А.М. Иванов, Г.В. Ненашев, А.Н. Алешин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alexandr.ivanov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 19 апреля 2026 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2026 г.

Принята к публикации 15 мая 2026 г.

Исследован низкочастотный шум в композитных пленках на основе металлоорганического перовскита ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) и частиц диоксида титана (TiO_2) при концентрации TiO_2 : 0, 2, 10 wt.%. Установлено, что при слабых (μA) токах падение с частотой (на частотах $F < 50 \text{ Hz}$) происходит по различным законам. Увеличение S_1 с ростом тока происходит медленнее в пленке с 10 % TiO_2 , при этом, в ней наблюдается наиболее быстрый спад фликкер-шума с ростом частоты. Дробовой шум при $F > 10 \text{ Hz}$ и $I < 100 \mu\text{A}$, связанный с флуктуацией тока, различается в исследованных образцах; наиболее явно он присутствует в образце с 10 % TiO_2 .

Ключевые слова: металлоорганические перовскиты, диоксид титана, низкочастотный шум, перовскитные солнечные элементы, мемристоры.

DOI: 10.61011/FTT.2026.05.63440.9414

1. Введение

Гибридные органо-неорганические галогенидные перовскиты являются в настоящее время перспективными материалами для использования в солнечных элементах нового поколения [1] (как и неорганические [2]), а также в светодиодах, фотодетекторах, и в мемристорных структурах [3–6]. Такие материалы обладают высоким коэффициентом поглощения света, большой длиной свободного пробега носителей заряда, настраиваемой шириной запрещенной зоны [7]. Улучшение характеристик приборов обычно достигается путем модификации активных и промежуточных слоев, в частности, неорганическими наночастицами. В этой связи, важно отметить, что перовскитные пленки, модифицированные частицами диоксида титана (TiO_2), используются в качестве электронно-транспортного слоя в перовскитных солнечных элементах (ПСЭ), благодаря эффективному извлечению электронов, высокой оптической прозрачности, низкой стоимости и хорошей стабильности. При этом они демонстрируют улучшенную кристалличность, уменьшение дефектов на границе раздела и повышение эффективности преобразования энергии. Легирование перовскитных пленок, пассивация границы раздела и контроль морфологии с помощью TiO_2 , повышают эффективность извлечения заряда, снижают темп рекомбинации носителей и повышают стабильность. Он действует как барьер, обеспечивая перенос электронов к электроду и предотвращая рекомбинацию дырок. Фотовольтаические характеристики ПСЭ и мемристорных структур [8] с модифицированным TiO_2 активным слоем изучены достаточно подробно. Однако особенности низ-

кочастотного шума в композитных пленках на основе металлоорганических перовскитов, модифицированных частицами TiO_2 , исследованы недостаточно.

В настоящей работе исследован низкочастотный шум в композитных пленках на основе металлоорганического перовскита ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) и частиц диоксида титана (TiO_2) при концентрации TiO_2 : 0, 2, 10 wt.%. Установлены параметры фликкер-шума и дробового шума в таких системах.

2. Объекты и методы

Для приготовления образцов был использован порошок металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с $E_g \sim 1.55 \text{ eV}$, приобретенный у компании Xi'an Polymer Light Technology Corp., и примененный без дополнительной обработки, а также порошок наночастиц двуокиси титана TiO_2 диаметром менее 75 nm (Sigma Aldrich). На рис. 1, а показана структура металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (общепринятое обозначение — MAPbI_3), использованного в нашей работе. Были изготовлены образцы пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{TiO}_2$ с различным содержанием наночастиц TiO_2 : 0, 2 и 10 wt.%. Для приготовления композитов порошки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ растворялись в DMA — N, N -Dimethylacetamide, полученные растворы перемешивались ультразвуком в течение 10 min на ультразвуковой мешалке Bandelin Sonopuls HD 2070 ($f \sim 20 \text{ kHz}$). После этого в растворы добавлялись наночастицы TiO_2 в объеме 0, 2 и 10 wt.%. Полученные растворы перемешивались ультразвуком и наносились на ИТО подложки методом полива.

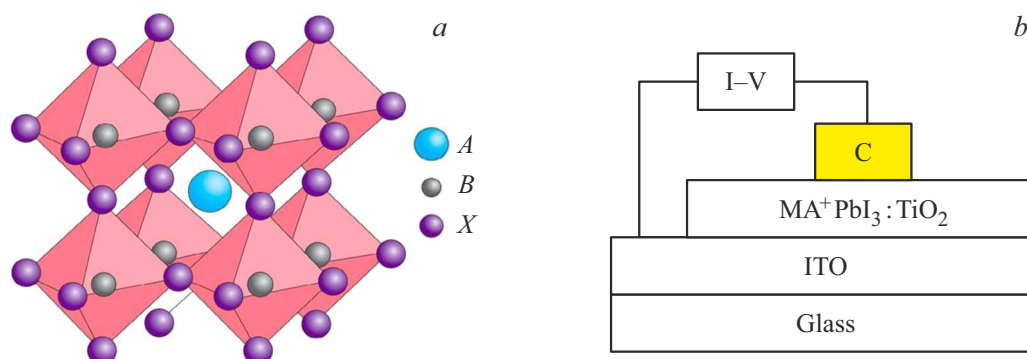


Рис. 1. Структура металлоорганического перовскита $A^+BX_3^-$, где $A^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3$, $B = \text{Pb}$, $X^- = \text{I}_3$ (a); строение исследованных структур (b).

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов, помещенных на закрытый от света держатель измерялись на постоянном токе в темноте при температуре, $T = 300 \text{ K}$ с использованием автоматизированной измерительной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487. Напряжение варьировалось с переменным шагом в пределах от -1 V до $+1 \text{ V}$. Электрические контакты к образцам изготавливались с использованием серебряной проволоки, которая крепилась к ИТО электродам углеродной пастой (SPI). Строение образцов, исследованных в нашей работе, приведено на рис. 1, b.

Частотные и токовые зависимости плотности низкочастотного шума измерялись на полуавтоматической установке [9] на основе аналого-цифрового преобразователя и обрабатывались программой на основе быстрого преобразования Фурье.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены ВАХ пленок MAPbI_3 и $\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$ (10 wt.%), полученные при прямом и обратном смещении в темноте; на вставке к рис. 2 показаны ВАХ тех же пленок в $\lg - \lg$ масштабе. Как видно из рис. 2, ВАХ пленок MAPbI_3 и $\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$ носит линейный, омический характер, а ток в интервале напряжений от -1 до $+1 \text{ V}$ следует закону $I \sim V^n$, где $n \sim 1$. Аналогичные ВАХ наблюдались для других исследованных образцов, которые в дальнейшем для удобства рассмотрения были обозначены как A — чистый перовскит, B — 2 wt.% TiO_2 , C — 10 wt.% TiO_2 .

Сравнительные зависимости плотности низкочастотного шума S_1 от величины тока, протекающего через образец, при малых частотах 10 и 20 Hz, представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, рост плотности тока происходит по закону $S_1 \propto I^\alpha$. ($1 \leq \alpha \leq 2.5$), при этом наиболее быстрый рост ($\alpha = 2.5$) наблюдается для образца B.

Спектральные зависимости плотности низкочастотного шума пленок MAPbI_3 и $\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$ от частоты представлены на рис. 4. Было проведено сравнение этих

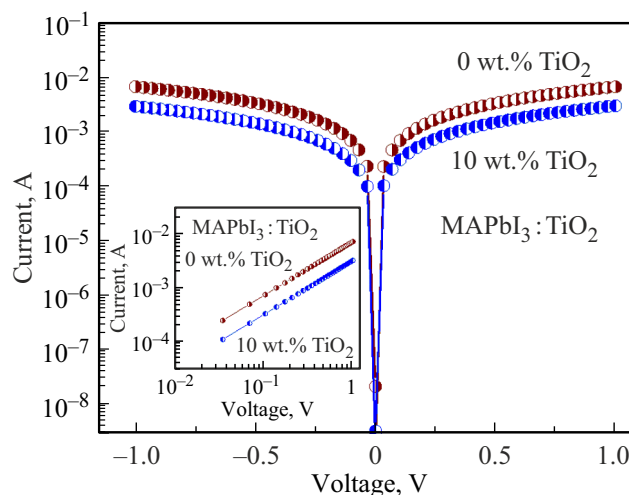


Рис. 2. ВАХ пленки MAPbI_3 и $\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$ (10 wt.%), полученные при прямом и обратном смещении в темноте, на вставке к рис. 2 показаны ВАХ тех же пленок в $\lg - \lg$ масштабе.

зависимостей для образцов с различным содержанием TiO_2 при малых токах $\sim 50 \mu\text{A}$ и токах $\sim 1-2 \text{ mA}$.

Как видно из рис. 4, при токах $< 100 \mu\text{A}$ падение с частотой (на частотах $F < 50 \text{ Hz}$) происходит по разным законам. Наиболее резкий спад $S_1 \propto 1/F^{3.3}$ в образце C, т.е. в образце с большим содержанием частиц TiO_2 . Такая зависимость предполагает суперпозицию нескольких механизмов формирования шума. При относительно больших токах $\sim 1-2 \text{ mA}$ наблюдается зависимость $S_1 \propto 1/F^{1.1}$ и во всех образцах преобладает фликкер-шум, по крайней мере, до $F \leq 1000 \text{ Hz}$. Увеличение S_1 с ростом тока происходит медленнее в образце с наибольшим содержанием TiO_2 (10 wt.%), при этом, в нем же при малых токах наблюдается наиболее быстрый спад плотности шума с ростом частоты (образец C).

Спектральная зависимость плотности низкочастотного шума для образца A — чистого перовскита без добавления частиц TiO_2 имеет отличительный характер.

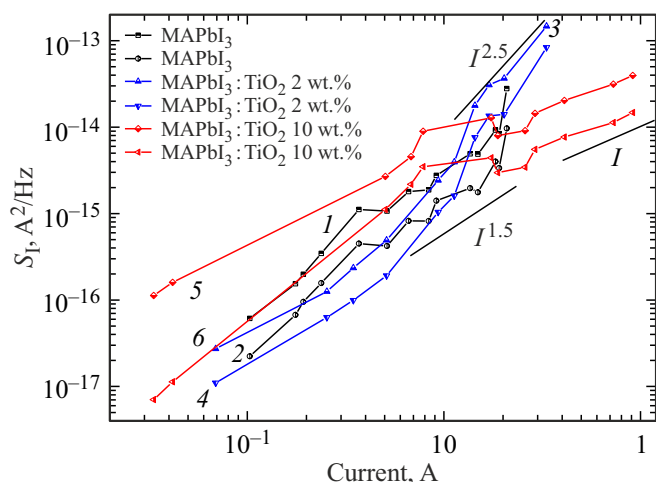


Рис. 3. Зависимости плотности низкочастотного шума S_I от величины тока для пленок MAPbI_3 и $\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$ с различным содержанием TiO_2 при малых частотах F , Hz: 1, 3, 5 — 10, 2, 4, 6 — 20.

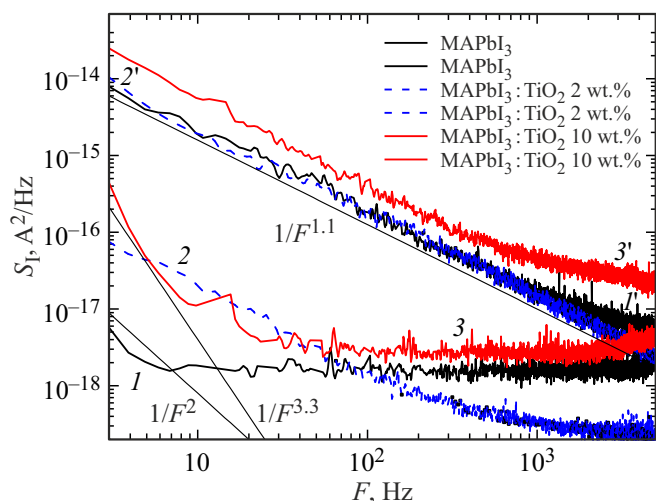


Рис. 4. Спектральные зависимости плотности низкочастотного шума пленок MAPbI_3 и $\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$ с различным содержанием TiO_2 при 300 K. Ток I : 1, 2, 3 — 10–70 μA ; 1', 2', 3' — 1–2 мА.

При токах $\sim 10 \mu\text{A}$ наблюдается зависимость $S_I \propto 1/F^2$, но далее сигнал переходит в частотно-независимый участок плотности шума. Можно предположить, что кроме фликкер-шума в этой области присутствуют другие механизмы формирования, например, генерационно-рекомбинационный шум. Об этом так же говорит отклонение токовой зависимости от классического выражения Хоуге: $S_I(I)/I^2 = (a/N)/F$, где N — полное число носителей заряда в пленке, a — безразмерный параметр Хоуге [10]. Отклонение от идеальной зависимости соотношения Хоуге (в образце А это $S_I \propto I^{1.5}$) говорит о том, что флуктуации сопротивления пленки не являются единственным источником шума. Миграция ионов, их

скопления создают неоднородность электрического поля в пленке перовскита и проявляются в дополнительном механизме шума [10,11].

В образце В ($\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$, 2 wt.%) отдельные молекулы TiO_2 в матрице перовскита могут тормозить транспорт носителей (возможен захват носителей, например, ионов, этими молекулами, что уменьшит проводимость). В этом случае можно полагать, что основной ток протекает по перовскитной матрице, что и определяет природу шума, а именно, фликкер-шум или шум $1/F$. При этом не наблюдается гауссовый белый шум. Резкое возрастание $S_I(I)$ с током по закону выше квадратичного ($S_I \propto I^{2.5}$) может свидетельствовать о сложном источнике шума [10], например, неравномерном протекании тока и формировании новых дефектов, возможно, метастабильной природы. Шум может быть связан с более высокой напряженностью электрического поля в пленке. Это также является возможной причиной образования ионов у поверхности электродов.

В образце С ($\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$, 10 wt.%) молекулы TiO_2 могут формировать связи между собой, что создает дополнительный механизм транспорта носителей заряда. Это, по-видимому, обуславливает наиболее медленный рост плотности шума с увеличением тока $S_I \propto I$. Наиболее резкий спад частотной зависимости плотности шума $S_I \propto 1/F^{3.3}$ объясняется сложением нескольких механизмов его формирования, таких как фликкер-шум, генерационно-рекомбинационный и туннельной проводимости. Последний механизм может быть связан с транспортом носителей заряда между молекулами TiO_2 посредством туннелирования.

Так как частотные зависимости при токах 1–2 мА во всех образцах близки и соответствуют фликкер-шуму ($S_I \propto 1/F^{1.1}$), то можно предполагать доминирование одинаковых механизмов проводимости в пленках при токах подобной величины. Шумы формируются, прежде всего флуктуацией числа носителей в слое пленки [12] и конкуренцией между шумом рекомбинационного тока и шумом туннельного тока [13].

Дробовой шум при $F > 10 \text{ Hz}$ и $I < 100 \mu\text{A}$, связанный с флуктуацией тока различается в образцах (рис. 4). Наиболее сильно он присутствует в образце С с максимальной концентрацией примеси TiO_2 . Помимо традиционного транспорта элементарных частиц и ионов в перовскитах [11] добавляются прыжки электронов между уровнями в запрещенной зоне [14], создаваемыми молекулами TiO_2 , как следует из зонной диаграммы исследуемой структуры, представленной на рис. 5. Как видно из рис. 5, присутствие частиц диоксида титана понижает потенциальные барьеры для носителей заряда в пленках MAPbI_3 , что облегчает транспорт носителей заряда так же как, например, при их фотогенерации в перовскитных солнечных элементах.

Следует отметить, что, как правило, свойства композитных пленок на основе металлоорганических перовскитов могут изменяться со временем, вследствие этого дальнейшие исследования будут направлены на изучение

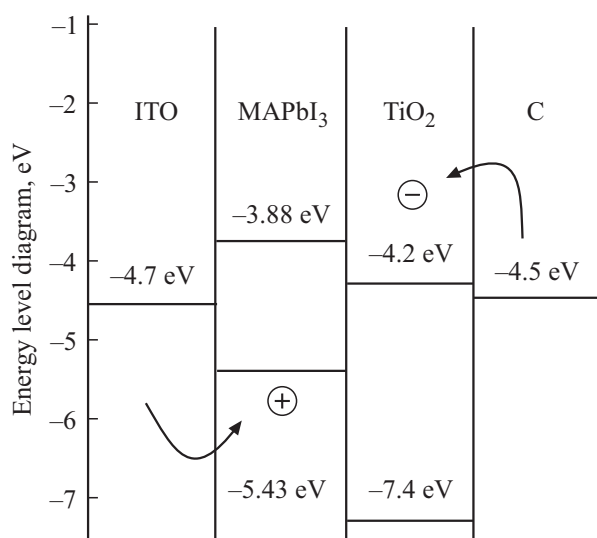


Рис. 5. Зонная диаграмма структуры ITO/MAPbI₃/TiO₂/C.

временной стабильности низкочастотного шума в композитных перовскитных пленках.

4. Заключение

Металлоорганические перовскиты и диоксид титана являются перспективными материалами для создания эффективных солнечных элементов и элементов памяти нового поколения — мемристоров. Возможность их совместного использования для этих целей и их исследование методом шумовой спектроскопии представляет несомненный интерес. В работе было показано, что введение в металлоорганический перовскит частиц диоксида титана при концентрации TiO₂: 0, 2, 10 wt.% в целом не приводит к резкому росту плотности низкочастотного шума. Это предполагает отсутствие заметного возрастания дефектности пленки при введении диоксида титана. Несмотря на различия в законах падения плотности шума с ростом частоты и ее росте с увеличением протекающего тока основным механизмом возникновения низкочастотного шума остается фликкер-шум, связанный с флуктуацией числа носителей заряда в исследуемой пленке.

Благодарности

Авторы благодарны А.В. Ключкову за помощь в налаживании экспериментальной установки для измерения низкочастотных шумов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.D. Devi, V.S. Pandi, R. Sundar, G. Vishnupriya. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **202**, 110149 (2026).
- [2] W. Bulowski, A. Szwanda, K. Gawlińska-Nęcek, P. Panek, M. Lipiński, M. Janusz-Skuza, M.J. Szczerba, Ł. Majchrowicz, A. Mahapatra, D. Prochowicz, Z. Starowicz. *J. Mater. Sci.* **59**, 7283 (2024).
- [3] M. Ahmadi, T. Wu, B. Hu. *Adv. Mater.* **29**, 41 (2017).
- [4] Y.C. Kim, K.H. Kim, D.-Y. Son, D.-N. Jeong, J.-Y. Seo, Y.S. Choi, I.T. Han, S.Y. Lee, N.-G. Park. *Nature*, **550**, 7674, 87–91 (2017). <https://doi.org/10.1038/nature24032>.
- [5] X. Zhao, H. Xu, Z. Wang, Y. Lin, Y. Liu. *InfoMat.* **1**, 2, 183 (2019).
- [6] M. Qammar, B. Zou, J.E. Halpert. *J. Semicond.* **44**, 091604 (2023).
- [7] B.G. Krishna, D.S. Ghosh, S. Tiwari. *J. Sol. Energy* **224**, 1369 (2021).
- [8] G.S.H. Thien, N.A. Talik, B.K. Yap, H. Nakajima, S. Tunmee, N. Chanlek, B.T. Goh. *Ceram. Int.* **46**, 29041 (2020).
- [9] A.M. Ivanov, A.V. Klochkov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2103**, 012189 (2021).
- [10] V. Venugopalan, R. Sorrentino, P. Topolovsek, D. Nava, S. Neutzner, G. Ferrari, A. Petrozza, M. Caironi. *Chem* **5**, 868 (2019).
- [11] V.K. Sangwan, M. Zhu, S. Clark, K.A. Luck, T.J. Marks, M.G. Kanatzidis, M.C. Hersam. *ACS Appl. Mater. Interface* **11**, 14166 (2019).
- [12] Du. Cho, T. Hwangb, Do. Cho, B. Park, S. Hong. *Nano energy* **43**, 29 (2018).
- [13] L. Li, Y. Shen, J.C. Campbell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130**, 151 (2014).
- [14] A.M. El. Mahalawy, M.M. Abdrabou, S.A. Mansour, F.M. Ali. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **34**, 2313 (2023).

Редактор В.В. Емцев