

05

Временная динамика шумовой спектроскопии в пленках металлоорганического перовскита с добавлением диоксида титана

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

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: alexandr.ivanov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 3 мая 2026 г.

В окончательной редакции 5 июня 2026 г.

Принято к публикации 5 июня 2026 г.

Методом шумовой спектроскопии исследованы процессы изменения характеристик при хранении пленок металлоорганического перовскита с добавлением и без добавления двуокиси титана. В результате хранения в течение трех недель плотность токового шума S_I возрастает примерно на порядок в обоих типах пленок. Добавление наночастиц TiO_2 способствует формированию стабильных проводящих путей и подавлению интенсивного дефектообразования, что делает такие композиты перспективными для создания стабильных мемристорных элементов памяти с улучшенной долговечностью. Характер зависимости тока от напряжения в пленке без TiO_2 из линейного становится экспоненциальным. Основным проявляющимся механизмом низкочастотного шума является фликкер-шум.

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

DOI: 10.61011/PJTF.2026.18.63538.20754

Материалы на основе композитных металлоорганических и неорганических перовскитов перспективны для использования в солнечных элементах [1,2] и других оптоэлектронных приложениях [3,4]. Одним из перспективных направлений их применения являются элементы памяти нового поколения — мемристоры [5].

Материалами для создания мемристоров могут служить оксиды металлов [6]. Одним из наиболее широко применяемых для создания мемристоров является диоксид титана (TiO_2). TiO_2 — полупроводник, который может кристаллизоваться в форме анатаза, рутила и брукита с различной шириной запрещенной зоны и электропроводностью. Из-за его уникальных свойств TiO_2 активно исследуется для улучшения характеристик перовскитов в мемристорах, особенно с целью повышения их долговечности и устойчивости. В филаментах мемристоров может проявляться проводящая фаза Магнели оксида титана ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) [7]. Ряд современных работ посвящен исследованию шумов в резистивных переключающих устройствах [8–10]. С помощью шумовой спектроскопии можно оценить надежность работы мемристоров. Шум в таких устройствах влияет на эффективность их работы и ограничивает точность переключений. В мемристорах на основе оксидов металла в основном реализуется филаментарный механизм резистивного переключения, использующий филаменты — проводящие нити [11], состоящие, например, из вакансий кислорода. Они возникают и разрушаются под воздействием электрического поля.

Одним из направлений совершенствования мемристоров является применение перовскитов с добавлением оксида графена [12] и двуокиси титана [13]. В последние годы активно развивается направление использования металлогалогенидных перовскитов в качестве активного

слоя мемристоров для нейроморфных вычислений и устройств edge computing [14]. По сравнению с традиционными оксидными мемристорами перовскитные структуры обладают следующими преимуществами: низкими энергиями переключения, возможностью оптического управления и легкостью интеграции в оптоэлектронные системы. Однако одним из ключевых ограничений остаются относительно низкая циклическая стабильность и деградация при хранении и эксплуатации, связанная преимущественно с миграцией ионов (в первую очередь иодид-ионов) и накоплением дефектов [14]. Добавки наночастиц оксидов, в частности TiO_2 , рассматриваются как эффективный способ пассивации границ зерен, захвата мигрирующих ионов и формирования гибридных проводящих филаментов, включающих фазы Магнели ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$). Это позволяет одновременно улучшать проводимость и замедлять процессы старения [13].

Цель настоящей работы — исследовать изменения во времени в композитных пленках на основе металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и частиц диоксида титана с концентрацией TiO_2 , равной 10 wt.%.

Измерения вольт-амперных и шумовых характеристик композитных пленок осуществлялись на полуавтоматической установке с использованием блока питания GPS-4303 и высокочувствительного мультивольтметра Keysight (Agilent) 34401A. Флуктуации напряжения на последовательном с исследуемым образцом сопротивлении 100 Ω фиксировались аналого-цифровым преобразователем (STC-H246 Камертон) и обрабатывались с помощью программы с использованием быстрого преобразования Фурье. Плотность шума измерялась от 3 Hz, и рассчитывались среднеквадратические значения (RMS) в полосах с центральными частотами 10, 20, 70, 270, 1020 Hz.

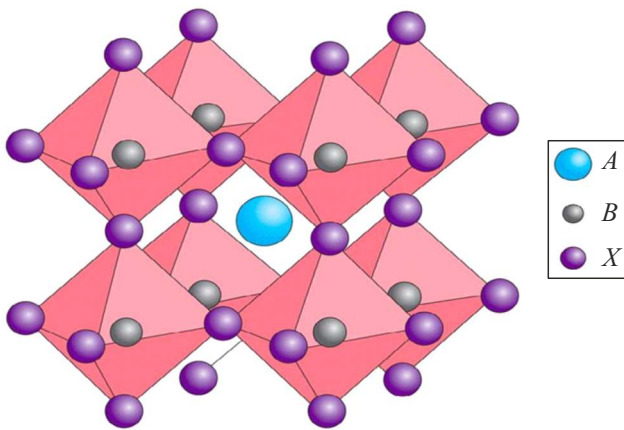


Рис. 1. Структура металлоорганического перовскита $A^+BX_3^-$. $A^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3$, $B = \text{Pb}$, $X^- = \text{I}_3$. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

Для приготовления образцов использовали коммерческий порошок металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1.55$ eV (Xi'an Polymer Light Technology Corp.), который применяли без дополнительной очистки или обработки. В качестве добавки использовали наночастицы TiO_2 со средним диаметром менее 75 nm (Sigma-Aldrich). Структура использованного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (общепринятое сокращение MAPbI_3) представлена на рис. 1.

Композитные пленки $\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$ готовили с массовой долей наночастиц TiO_2 10%. Порошок перовскита растворяли в N,N-диметилацетамиде. Полученные растворы подвергали ультразвуковой обработке в течение 10 min с помощью ультразвукового гомогенизатора Bandelin Sonopuls HD 2070 (частота ~ 20 kHz). Затем в растворы вводили наночастицы TiO_2 в количестве 10 wt.% и вновь проводили ультразвуковое перемешивание. Готовые композитные растворы наносили на подложки ИТО методом полива (drop-casting). Образцы выдерживали в темноте при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) и относительной влажности 40–60% на воздухе без дополнительной инкапсуляции.

На рис. 2 представлены спектральные зависимости плотности низкочастотного шума S_I в пленке $\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$ (10 wt.%): исходные (a) и после трех недель хранения в темноте на воздухе при комнатной температуре (b). Сравнение результатов, приведенных на рис. 2, a и b, показывает возрастание плотности шума после хранения. Этот рост на самых низких частотах плотности низкочастотного шума (~ 10 раз) наблюдается при токах > 4 mA. При меньших токах спектральная плотность шума не возросла. На рис. 3, a представлены зависимости S_I от величины тока, протекающего через образец $\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$ (10 wt.%), при частотах 10, 20, 70, 270, 1020 Hz после трех недель выдержки на воздухе. Рисунок показывает, что рост плотности шума с увеличением тока протекает по

закону $S_I \propto I^\alpha$ ($1.5 \leq \alpha \leq 2.0$). Рис. 3, b демонстрирует зависимость от тока плотности флуктуации напряжения S_U в пленке исходного чистого перовскита MAPbI_3 . Резкий рост плотности шума происходит при токах ~ 2 mA. На рис. 4, a приведены частотные зависимости плотности токового шума при токах 1 и 2 mA для исходного перовскитового образца MAPbI_3 и после трех недель хранения. На низких частотах плотность шума возросла в ~ 10 раз. Рис. 4, b выявляет различия в вольт-амперных зависимостях образца MAPbI_3 до и после хранения в течение трех недель на воздухе. Исходная зависимость хорошо аппроксимируется полиномом первой степени, а после выдержки при комнатной температуре проявляется экспоненциальная зависимость тока от напряжения. Наблюдается резкий рост сопротивления протеканию тока в пленке.

Для удобства восприятия образцы $\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$ (10 wt.%) обозначим X, чистый перовскит MAPbI_3 — Y. На рис. 2 до и после хранения при токах $I \geq 2$ mA доминирует фликкер-шум. В исходном образце при

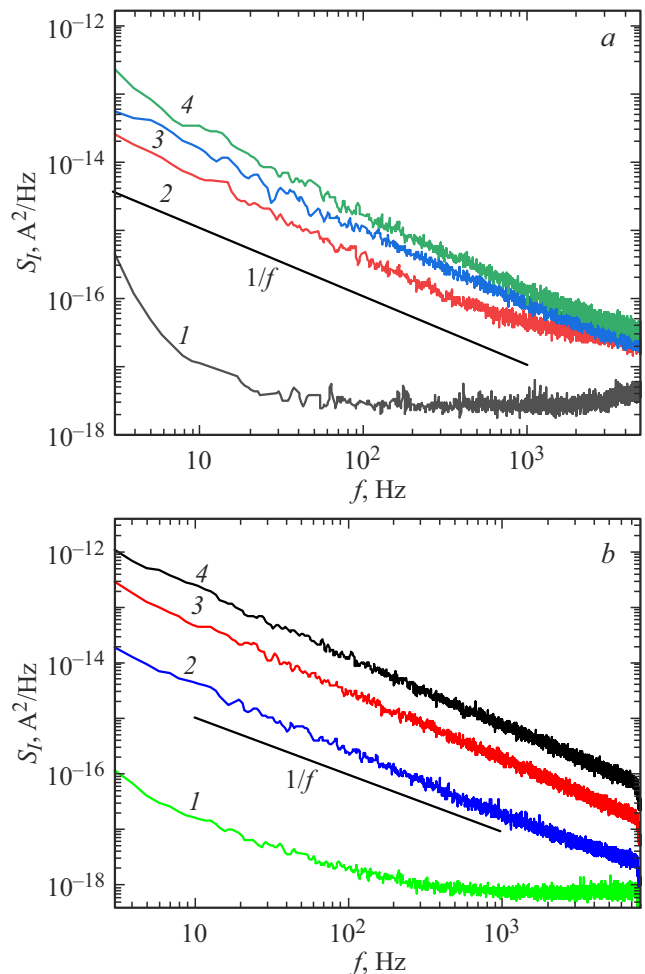


Рис. 2. Спектральные зависимости плотности низкочастотного шума S_I в пленке $\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$ (10 wt.%). a — исходные, b — после хранения. Ток I : 1 — $35 \mu\text{A}$, 2 — 2 mA, 3 — 4 mA, 4 — 10 mA.

токе $\sim 50 \mu\text{A}$ и частоте $\leq 20 \text{ Hz}$ спад $S_I \propto 1/f^2$ (при $f > 20 \text{ Hz}$ участок белого шума связан с собственным шумом аналого-цифрового преобразователя). Это указывает на дополнительный вклад других механизмов формирования шума. Такими в пленке X могут быть генерационно-рекомбинационный шум и шум туннельной проводимости. При концентрации TiO_2 10 wt.% возможно образование нитей из молекул TiO_2 , что способствует туннелированию электронов между ними и влияет на увеличение проводимости. Токовая зависимость плотности шума образца X демонстрирует быстрый рост $S_I \propto I^\alpha$ ($1.5 \leq \alpha \leq 2.0$). То, что при токах $I \geq 2 \text{ mA}$ мы наблюдаем зависимость, соответствующую соотношению Хоуге $S_I = (\alpha I^2)/(fN)$, подтверждает преобладание шума $1/f$. Здесь α — постоянная Хоуге, а N — число носителей в пленке, пропорциональное проводимости образца X .

Чтобы разделить вклад двуокиси титана и перовскита MAPbI_3 в возрастание плотности низкочастотного

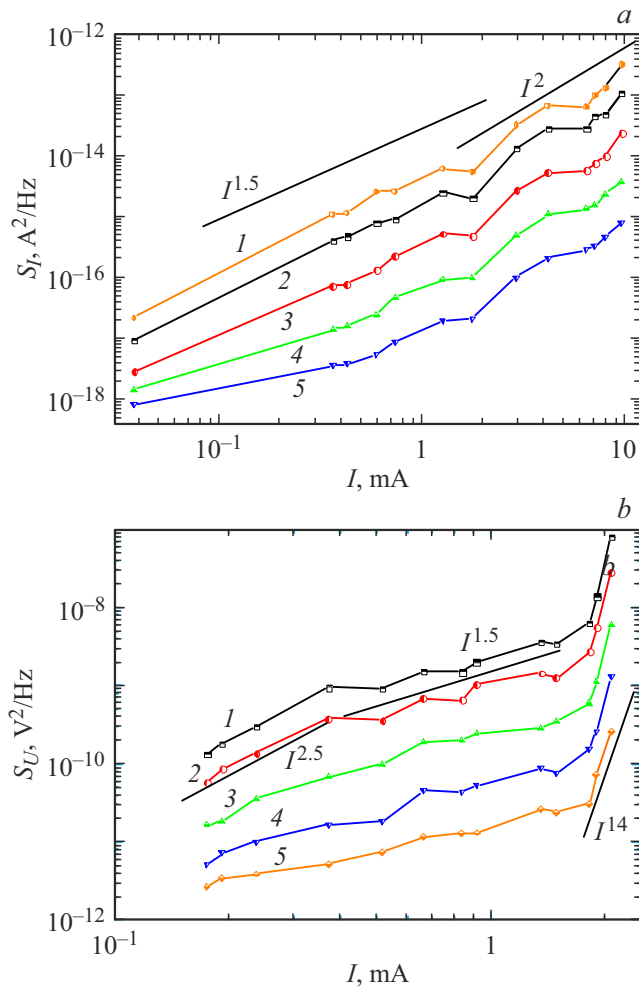


Рис. 3. Зависимости плотности низкочастотного шума S_I от величины тока для $\text{MAPbI}_3:\text{TiO}_2$ (10 wt.%) (a) и плотности флуктуации напряжения S_U от тока в исходной пленке MAPbI_3 (b) при частотах $f = 10$ (1), 20 (2), 70 (3), 270 (4), 1020 Hz (5).

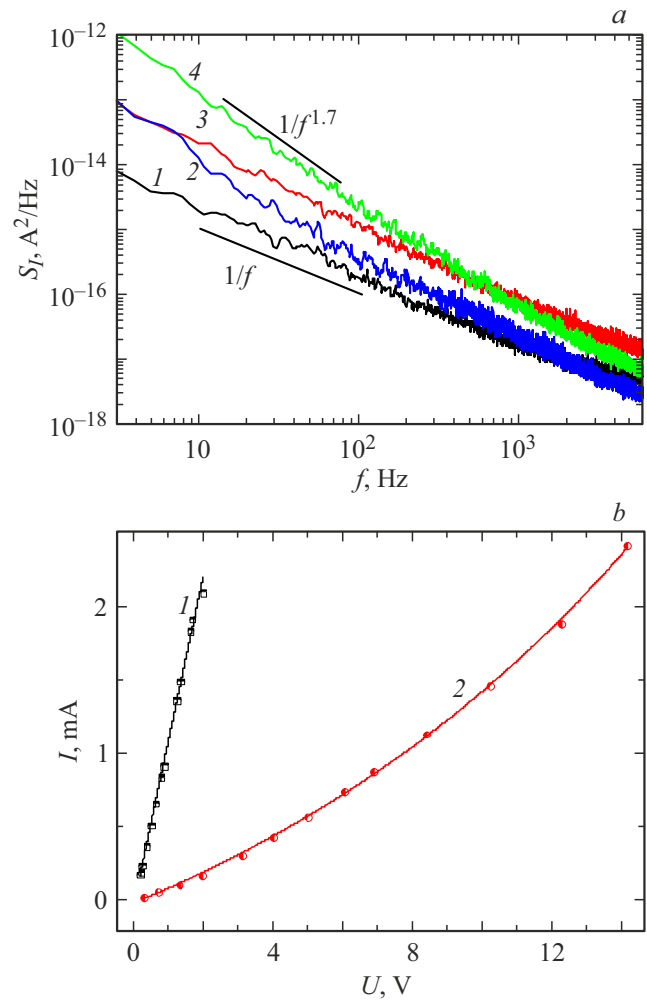


Рис. 4. Зависимости до и после трех недель хранения образца MAPbI_3 : a — плотности низкочастотного шума S_I при токах $I = 1$ (1, 2) и 2 mA (3, 4) до (1, 3) и после хранения (2, 4); b — тока от напряжения на образце до (1) и после хранения (2).

шума, был исследован образец Y . Рост плотности флуктуации напряжения (рис. 3, b) в зависимости от тока при $I < 300 \mu\text{A}$ происходит по закону $S_U \propto I^{2.5}$, затем замедляется ($S_U \propto I^{1.5}$), а при $I > 1 \text{ mA}$ $S_U \propto I^\alpha$ ($\alpha \sim 14$). Резкий рост шума на начальном и особенно на конечном участке зависимости от тока предполагает формирование дефектов (возможно, метастабильной природы). Интерпретируя данные рис. 4, a для образца Y , можно говорить о возрастании низкочастотного шума при трехнедельном хранении из-за протекающего процесса дефектообразования. Для исходного образца Y имеем $S_I \propto 1/f$; это обычный для перовскитов фликкер-шум [15]. Только на частотах $f > 1000 \text{ Hz}$ проявляется небольшая составляющая дробового шума. Напротив, после трехнедельного хранения $S_I \propto 1/f^{1.7}$, т.е. к фликкер-шуму добавляются шумы другой природы. Так как есть основание считать, что при хранении пленка перовскита MAPbI_3 стала более дефектной, возможно, это проявление генерационно-рекомбинационного шума

и шума туннельной проводимости. Эти выводы подтверждают результаты, приведенные на рис. 4, *b*. После хранения зависимость тока от напряжения на образце приобрела экспоненциальный характер и может быть представлена как ток через квазибарьер. Пересчитав вольт-амперную зависимость от напряжения на квазибарьере, можно аппроксимировать ее по аналогии с током через p – n -переход: $I = I_0 \exp(qV_I/n_I(V_I)kT)$, где V_I — напряжение на барьере, q — элементарный заряд, k — постоянная Больцмана, n_I — фактор идеальности. Во всем наблюдаемом диапазоне $n_I > 10$, и ток через образец ограничивается туннельным током через барьер.

Известно, что основной механизм деградации пленок MAPbI₃ при хранении на воздухе связан с миграцией ионов I[–] (энергия активации миграции 0.2–0.6 eV [16]), взаимодействием с кислородом и влагой, приводящим к образованию вакансий, PbI₂ и метастабильных гидратных фаз [17]. Это приводит к накоплению дефектов на границах зерен и у контактов, формированию барьеров для тока и резкому росту низкочастотного шума. Преобладание фликкер-шума в образце *Y* при токах $I \geq 2$ мА, связанное с флуктуацией носителей в пленке, предполагает зависимость величины плотности шума от проводимости пленки. Шум возрастает с падением проводимости. На фоне высокой концентрации ионов и вакансий в решетке перовскита MAPbI₃ в пленке концентрация традиционных носителей (электронов и дырок) низкая. Это служит причиной высокой плотности шума $1/f$. Напротив, в образце *X* проводимость упала незначительно — в 1.6 раза (в образце *Y* в 11 раз, рис. 4, *b*). В пленке MAPbI₃:TiO₂ (10 wt.%) могут формироваться нити на основе двуокиси титана — прообразы филамента. Прыжковая проводимость между уровнями, создаваемыми молекулами TiO₂, дополняется проводимостью ионов кислорода, кислородных вакансий и проявлениями проводящей фазы Магнели Ti₄O₇ [6,7].

Использование мемристоров в элементах памяти нового поколения связано с переключениями из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением и обратно. Их работоспособность определяется проводимостью микроэлементов при протекании тока. Наблюдаемые в работе шумовые характеристики образцов *X* и *Y* также связаны с флуктуацией проводимости исследуемых пленок. И дальнейшим направлением исследования может служить изучение воздействия внешнего шумового сигнала, его взаимодействия с собственными шумами структур, подобных образцу *X*, и их работоспособности в этих условиях. Пленки на основе металлоорганических перовскитов в комбинации с оксидами металлов являются перспективными материалами для создания мемристормых элементов памяти нового поколения. Одной из проблем является сохранение их работоспособности в течение длительного времени. В работе с помощью шумовой спектроскопии исследованы процессы старения чистого перовскита MAPbI₃ и комбинации перовскита с двуокисью титана MAPbI₃:TiO₂ (10 wt.%). Добавление 10 wt.% наночастиц

диоксида титана значительно замедляет процессы старения пленок металлоорганического перовскита MAPbI₃, при этом сохраняется более стабильная проводимость.

Изменения плотности низкочастотного шума связаны с деградацией пленки перовскита, а наличие TiO₂ сохраняет проводимость пленки. Основным механизмом формирования токового шума при $I \geq 2$ мА остается шум $1/f$, определяемый колебаниями в пленке числа заряженных частиц (электронов, ионов). Его стабилизация связана со стабилизацией проводимости образцов. Полученные результаты демонстрируют перспективность композитных структур для создания мемристормых элементов памяти нового поколения с улучшенной долговечностью.

Благодарности

Авторы благодарны А.В. Ключкову за помощь в обработке экспериментальных результатов.

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). DOI: 10.1016/j.mssp.2025.110149
- [2] S. Sajid, S. Alzahmi, I.B. Salem, N. Tabet, Y. Haik, I.M. Obaidat, Mater. Renew. Sustain. Energy, **13**, 133 (2024). DOI: 10.1007/s40243-024-00255-w
- [3] Y. Yuan, A. Tang, J. Semicond., **41**, 011201 (2020). DOI: 10.1088/1674-4926/41/1/011201
- [4] A.J. Olasoji, J.K. Park, H.J. Lee, Y. Song, D.S. Lee, S.H. Im, Adv. Ind. Eng. Chem., **1**, 12 (2025). DOI: 10.1007/s44405-025-00011-2
- [5] M. Qammar, B. Zou, J.E. Halpert, J. Semicond., **44**, 091604 (2023). DOI: 10.1088/1674-4926/44/9/091604
- [6] P.W.C. Ho, F.O. Hatem, H.A.F. Almurib, T.N. Kumar, J. Semicond., **37** (6), 064001 (2016). DOI: 10.1088/1674-4926/37/6/064001
- [7] А.Г. Исаев, О.О. Пермякова, А.Е. Рогожин, Микроэлектроника, **52** (2), 127 (2023). DOI: 10.31857/S0544126923700242 [A.G. Isaev, O.O. Permyakova, A.E. Rogozhin, Russ. Microelectron., **52** (2), 74 (2023). DOI: 10.1134/S1063739723700257]
- [8] J.-Y. Hong, C.-Y. Chen, D.-C. Ling, I. Martínez, C. González-Ruano, F.G. Aliev, Electronics, **10** (20), 2525 (2021). DOI: 10.3390/electronics10202525
- [9] J.-K. Lee, S. Kim, Chaos Soliton. Fract., **173**, 113633 (2023). DOI: 10.1016/j.chaos.2023.113633
- [10] C. Ding, Y. Ren, Z. Liu, N. Wong, Commun. Mater., **6**, 149 (2025). DOI: 10.1038/s43246-025-00876-2

- [11] О.Н. Горшков, Д.О. Филатов, М.Н. Коряжкина, В.А. Лобанова, М.А. Рябова, ЖЭТФ, **164** (5), 810 (2023). DOI: 10.31857/S0044451023110123 [O.N. Gorshkov, D.O. Filatov, M.N. Koriashkina, V.A. Lobanova, M.A. Ryabova, JETP, **137** (5), 700 (2023). DOI: 10.1134/S1063776123110031].
- [12] G.V. Nenashev, A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, Solid State Commun., **348-349**, 114768 (2022). DOI: 10.1016/j.ssc.2022.114768
- [13] G.S.H. Thien, N.A. Talik, B.K. Yap, H. Nakajima, S. Tunmee, N. Chanlek, B.T. Goh, Ceram. Int., **46**, 29041 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.075
- [14] T. Duan, J. Zha, N. Lin, Z. Wang, C. Tan, Y. Zhou, Device, **1** (6), 100221 (2023). DOI: 10.1016/j.device.2023.100221
- [15] A.K. Mishra, V.K. Mishra, R.K. Shukla, Opt. Mater., **163**, 117016 (2025). DOI: 10.1016/j.optmat.2025.117016
- [16] Н.И. Алексеев, А.Н. Алешин, ФТТ, **66** (3), 377 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57478.278 [N.I. Alekseev, A.N. Aleshin, Phys. Solid State, **66** (3), 362 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.03.57938.278].
- [17] C.C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, M.D. McGehee, Chem. Rev., **119** (5), 3418 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00336