

## Ускорение распада экситонов в пленке органометаллического перовскита на поверхности кристаллического кремния

К. С. Секербаев<sup>+</sup>, Е. Т. Таурбаев<sup>+</sup>, И. Н. Сараева<sup>\*×</sup>, С. И. Кудряшов<sup>\*×</sup>, А. А. Ионин<sup>\*</sup>, В. Ю. Тимошенко<sup>\*×○1</sup>

<sup>+</sup> Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики при Казахском Национальном Университете им. аль-Фараби, 050040 Алматы, Казахстан

<sup>\*</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>×</sup> Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

<sup>○</sup> МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 сентября 2019 г.

После переработки 30 сентября 2019 г.

Принята к публикации 4 октября 2019 г.

Обнаружено изменение оптических свойств и характеристик экситонной фотолюминесценции в тонких слоях органометаллических перовскитов (ОМП), перспективных для применения в высокоэффективных солнечных элементах, в случае их нанесения на подложку из кристаллического кремния (с-Si). Наблюдаемый сдвиг полосы фотолюминесценции в сторону больших энергий фотонов и укорочение времени жизни фотолюминесценции по сравнению с слоями, нанесенными на стеклянную подложку с покрытием из проводящих оксидов металлов, объяснены влиянием электрического поля, формируемого в гетероструктуре ОМП/с-Si и приводящего к полевой ионизации и распаду экситонов в слое ОМП.

DOI: 10.1134/S0370274X19210033

В последние годы органометаллические перовскиты (ОМП) активно исследуются как перспективный полупроводниковый материал для эффективных и недорогих солнечных элементов и светоизлучающих устройств [1–3]. Эффективность солнечных элементов на основе ОМП демонстрирует впечатляющий рост с примерно 4% в 2009 г. до более 23% в 2019 г. [1]. Кроме того, ОМП является отличным материалом для излучения света [2] с эффективностью электролюминесценции выше 12% [3]. Однако физические механизмы, приводящие к высоким оптоэлектронным характеристикам структуры на основе ОМП, все еще далеки от полного понимания [4]. Такая ситуация обусловлена влиянием взаимных сложных процессов, таких как диффузия носителей заряда, дрейф, захват/выброс, безызлучательная и излучательная рекомбинация в объеме, на разных границах и на поверхностях слоев ОМП [5]. В частности, процессы разделения и рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда в гетеропереходе между слоем ОМП и подложками из кристаллического кремния (с-Si) недостаточно изучены, в то время как такая информация будет полезна как для лучшего понимания более сложных структур на основе ОМП и для разработки tandemных солнечных элементов

ОМП/с-Si [6, 7] эффективность которых в настоящее время достигла 28% [1].

Спектры оптического поглощения типичных свинцовых ОМП, таких как  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), указывают на то, что энергия связи экситона составляет 20–50 мэВ в зависимости от соотношения йод/бром [8]. С одной стороны, фототок в солнечных элементах ОМП не зависит от экситонных состояний из-за эффективного разделения заряда [9]. С другой стороны, фотолюминесценцию (ФЛ) в ОМП можно контролировать путем пассивации дефектных состояний [10]. В то время как захват и безызлучательная поверхностная рекомбинация на границах раздела между ОМП и контактирующими слоями, очевидно, уменьшают эффективность солнечных элементов на основе ОМП, время жизни фототока и ФЛ-отклика слоя ОМП может быть сокращено.

В настоящей работе проводились сравнительные измерения кинетики экситонной фотолюминесценции тонких слоев ОМП на поверхностях кристаллического кремния и оксида индия/олова с целью исследования процессов разделения и рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда в данном материале.

В нашей работе слои ОМП были сформированы с использованием стандартного двухступенчатого

<sup>1</sup>) e-mail: vtimoshe@gmail.com

го процесса осаждения в атмосфере азота при комнатной температуре (см., например, [5–8]). Осаждение проводилось на подложках из c-Si, а также на стеклянных подложках, покрытых тонкими слоями оксида индия и олова (ITO) для сравнения. На первом этапе слой  $PbI_2$  осаждался на подложку с центрифугированием из раствора (400 мг/мл в N,N-диметилформамиде) при 3000 об/мин в течение 30 с. Затем слои осушались при 70 °C в течение 10 мин. На втором этапе слой  $CH_3NH_3I$  осаждался поверх слоя  $PbI_2$  из раствора с концентрацией 40 мг/мл в изопропанолу центрифугированием при 3000 об/мин в течение 30 с. Затем пленки отжигали при 100 °C в течение 90 мин. Спектры рентгеновской дифрактометрии образцов свидетельствуют о кристалличности пленок ОМП как на подложках ITO, так и на c-Si и об отсутствии искажений кристаллической решетки (см. рис. 1).

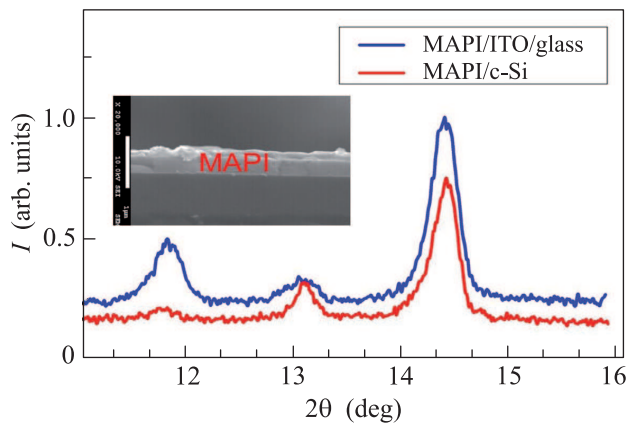


Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры рентгеновской дифракции пленок ОМП на подложках ITO/стекло и c-Si. На врезке показано СЭМ изображение пленки ОМП на подложке c-Si

Толщина и структурные свойства приготовленных образцов анализировались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM7001F. На вставке рис. 1 приведено изображение СЭМ поперечного сечения образца ОМП/c-Si. Толщина полученных слоев ОМП составляла около 500 нм для всех подготовленных структур.

ФЛ образцов возбуждалась импульсным лазерным излучением (длительность импульса 10 нс, длина волны 351 нм, плотность энергии на импульс 1 нДж/см<sup>2</sup>, частота следования 1 кГц). Спектры и кинетики ФЛ детектировались с использованием CCD-спектрометра Mightex HRS и решеточного монохроматора, снабженного фотоумножителем. Кинетики ФЛ измерялись с помощью цифрового осцилло-

графа с частотой 500 МГц с временным разрешением 1 нс.

Исследование спектров отражения слоев ОМП на разных подложках выявило снижение коэффициента отражения в области 1.2–2.0 эВ и сдвиг пика в области края фундаментального поглощения (см. рис. 2).

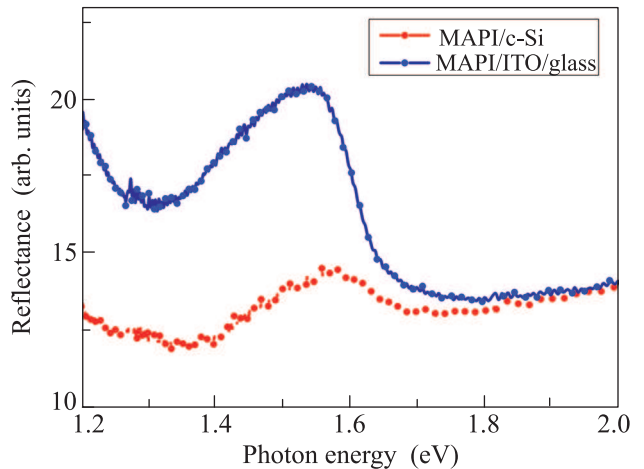


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры отражения слоев ОМП на подложках ITO/glass и c-Si

На рисунке 3 показаны спектры ФЛ слоев ОМП на разных подложках. Спектр ФЛ для ITO/стекло

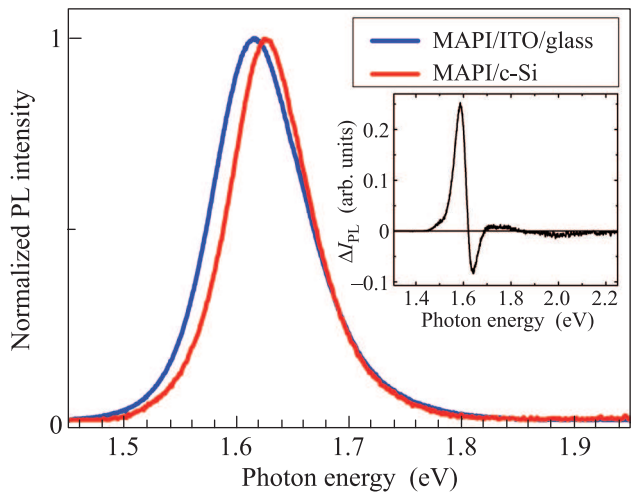


Рис. 3. (Цветной онлайн) Нормированные спектры ФЛ слоев ОМП на различных подложках. На вставке показан разностный спектр, полученный вычитанием нормированных спектров ОМП на подложках ITO/glass и c-Si

имеет пик при 1.616 эВ, что характерно для ОМП, нанесенного на стекло [11]. Положение максимума спектра ФЛ близко к ширине запрещенной зоны ОМП этого же состава, определенной по данным оп-

тического поглощения [8]. Спектр ФЛ слоев ОМП на подложках *c*-Si смещен в сторону более высоких энергий фотонов примерно на 12 мэВ по сравнению со спектром для ИТО/стеклянной подложки. Эти сдвиги можно объяснить ионизацией экситонов во встроенном электрическом поле в слое ОМП, силу которого,  $\mathcal{E}$ , можно оценить из соотношения [12, 13]:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{q\hbar} \left( \frac{2}{3} \Delta E \right)^{3/2} \sqrt{m^*}, \quad (1)$$

где  $q$  – элементарный заряд,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $m^*$  – эффективная масса носителей заряда,  $\Delta E$  – изменение энергии максимума спектра ФЛ, составляющее  $10 \pm 2$  мэВ. Результаты оценки дают значение напряженности поля в пленке ОМП около 8.8 кВ/см, что близко к значениям, полученным из построения зонных диаграмм (9.2 кВ/см). Отметим, что электрическое поле в ОМП может быть дополнительно усилено зарядом, локализованным на электронных ловушках на границах между ОМП и подложкой.

На рисунке 4 показаны кинетики ФЛ для исследованных образцов. Время жизни ФЛ для образца

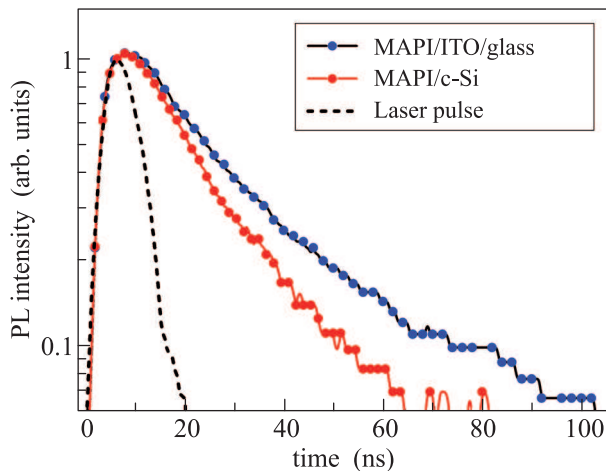


Рис. 4. (Цветной онлайн) Кинетики ФЛ слоев ОМП на подложках ИТО /glass и *c*-Si изображены, соответственно, синим и красным цветом, временной профиль лазерного импульса – черной штриховой линией

со слоем ОМП на подложке ИТО/стекло составляет около  $25 \pm 2$  нс, и оно существенно не изменяется при возбуждении слоя ОМП со стороны стекла. Этот факт указывает на относительно быструю диффузию фотовозбужденных носителей заряда и близкие значения скорости поверхностной рекомбинации на передней и задней поверхностях пленки ОМП. Время жизни ФЛ уменьшается до  $18 \pm 2$  нс для образцов ОМП/*c*-Si, что свидетельствует о росте темпа

безызлучательной рекомбинации экситонов. Последнее можно объяснить ростом вероятности их диссоциации в электрическом поле, формируемом в слое ОМП при контакте с подложкой *c*-Si.

Численное решение одномерного уравнения диффузии с учетом дрейфового тока позволило оценить параметры ОМП. Аппроксимация кинетики образца на подложке ИТО/стекло дала значения коэффициента амбиполярной диффузии  $D = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$  и скорости поверхностной рекомбинации  $S = 5.3 \times 10^3 \text{ см/с}$ . Предполагая те же параметры слоя ОМП, была оценена напряженность встроенного поля около 4 кВ/см. Для значения объемного времени жизни носителей заряда,  $\tau_V$ , была взята оценка 50 нс [10, 11].

Таким образом, полученные результаты измерения кинетики экситонной фотолюминесценции тонких слоев органометаллического перовскита на поверхностях кристаллического кремния и оксида индия/олова свидетельствуют о сильном влиянии встроенного электрического поля в гетероструктуре “органометаллический перовскит/кристаллический кремний” на экситонные состояния в пленке перовскита при комнатной температуре. Данный эффект следует учитывать при оценке возможностей оптоэлектронных применений органометаллического перовскита в фоточувствительных и светоизлучающих устройствах на кремниевых подложках.

Работа была поддержана грантом Министерства образования и науки РК (# AP05130083) и проектом Министерства высшего образования и науки РФ (госзадание # 16.2969.2017/4.6).

1. Editorial, *Nat. Energy* **4** (2019).
2. G. Xing, N. Mathews, S.S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, and T. C. Sum, *Nat. Mater.* **13**, 476 (2014).
3. Z. Xiao, R. A. Kerner, L. Zhao, N. L. Tran, K. M. Lee, T.-W. Koh, G. D. Scholes, and B. P. Rand, *Nat. Photon.* **11**, 108 (2017).
4. L. M. Herz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67**, 65 (2016).
5. F. Staub, H. Hempel, J.-C. Hebig, J. Mock, U. W. Paetzold, U. Rau, Th. Unold, and Th. Kirchartz, *Phys. Rev. Appl.* **6**, 044017 (2016).
6. C. D. Bailie and M. D. McGehee, *MRS Bull.* **40**, 681 (2015).
7. F. Sahli, J. Werner, B. A. Kamino, M. Bräuninger, R. Monnard, B. Paviet-Salomon, L. Barraud, L. Ding, J. J. Diaz Leon, D. Sacchetto, G. Cattaneo, M. Despeisse, M. Boccard, S. Nicolay, Q. Jeangros, B. Niesen, and C. Ballif, *Nat. Mater.* **17**, 820 (2018).

8. K. S. Sekerbayev, Y. T. Taurbayev, T. Y. Bazylenko, T. I. Taurbayev, and V. Y. Timoshenko, *Tech. Phys. Lett.* **43**, 484 (2017).
9. V. D'innocenzo, G. Grancini, M. J. Alcocer, A. R. S. Kandada, S. D. Stranks, M. M. Lee, G. Lanzani, H. J. Snaith, and A. Petrozza, *Nat. Commun.* **5**, 3586 (2014).
10. V. S. Chirvony and J. P. Martinez-Pastor, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4955 (2018).
11. L. Ch. Chen, J. Ch. Chen, Ch. Ch. Chen, and Ch. G. Wu, *Nanosc. Res. Lett.* **10**, 312 (2015).
12. L. V. Keldysh, *JETP* **34**, 1138 (1958).
13. V. S. Vavilov, *Soviet Physics Uspekhi* **4**, 761 (1962).