

УДК 535.51

## СПЕКТРАЛЬНАЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ ПЕРОВСКИТНЫХ ПЛЕНОК

*И. В. ИВАШКЕВИЧ, Н. И. СТАСЬКОВ, \*В. В. ФИЛИПPOB,  
\*Б. Г. ШУЛИЦКИЙ, \*И. А. КАШКО*

УО «Могилёвский государственный университет им. А. А. Кулешова»

\*УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Могилев, Минск, Беларусь

UDC 535.51

## SPECTRAL ELLIPSOMETRY OF PERUVIZITE FILMS

*I. V. IVASHKEVICH, N. I. STASKOV, V. V. PHILIPPOV,  
B. G. SHULITSKY, I. A. CASCO*

### Аннотация

Методом спектральной эллипсометрии получены дисперсионные зависимости показателей преломления и поглощения пленок PEDOT:PSS и йод-свинцового перовскита.

### Ключевые слова:

спектральная эллипсометрия, электродинамическая модель, перовскит.

### Abstract

Obtained dispersion dependence of the refractive index and absorption of films of PEDOT:PSS and iodine-lead perovskites of method of spectroscopic ellipsometry.

### Key words:

spectral ellipsometry, electrodynamic model, perovskites.

В настоящее время в солнечной энергетике наиболее перспективными являются солнечные ячейки на основе металлоорганических перовскитов вида  $(RNH_3)BX_3$  (где  $R - C_nH_{2n+1}$ ,  $X - I, Br$  или  $Cl$  и  $B - Pb$  или  $Sn$ ). Поэтому стоит задача о разработке наиболее эффективного метода получения перовскитных плёнок. Для выбора и контроля наиболее оптимальных условий и режимов формирования плёнок необходимы сведения об оптических свойствах получаемых пленок. Среди оптических методов неразрушающего контроля высокой чувствительностью отличается спектральная эллипсометрия, которая позволяет определять дисперсию оптических характеристик исследуемых плёнок и слоистых систем.

В данной работе обсуждаются результаты экспериментальных исследований систем поли (3, 4-этилендиокситиофен): полистиролсульфонат (PEDOT:PSS) – стеклянная подложка и йод-свинцовый перовскит  $(CH_3NH_3PbI_3)$  – PEDOT:PSS – стеклянная подложка на спектральном эллипсометре ES-2 (ФГУП СКБ ИРЭ РАН, Россия). Пленки PEDOT:PSS являются зарядово-транспортными слоями, отделяющими активный слой солнечной ячейки от электрода. Кроме того, пленки PEDOT:PSS должны иметь высокую адгезию к перовскиту, чтобы избежать потерь на их грани-

це. При измерении спектров на эллипсометре использовалась иммерсия для устранения лучей, отраженных от нижней поверхности стеклянной пластины. На рис. 1 представлены экспериментальные спектры исследуемых систем.

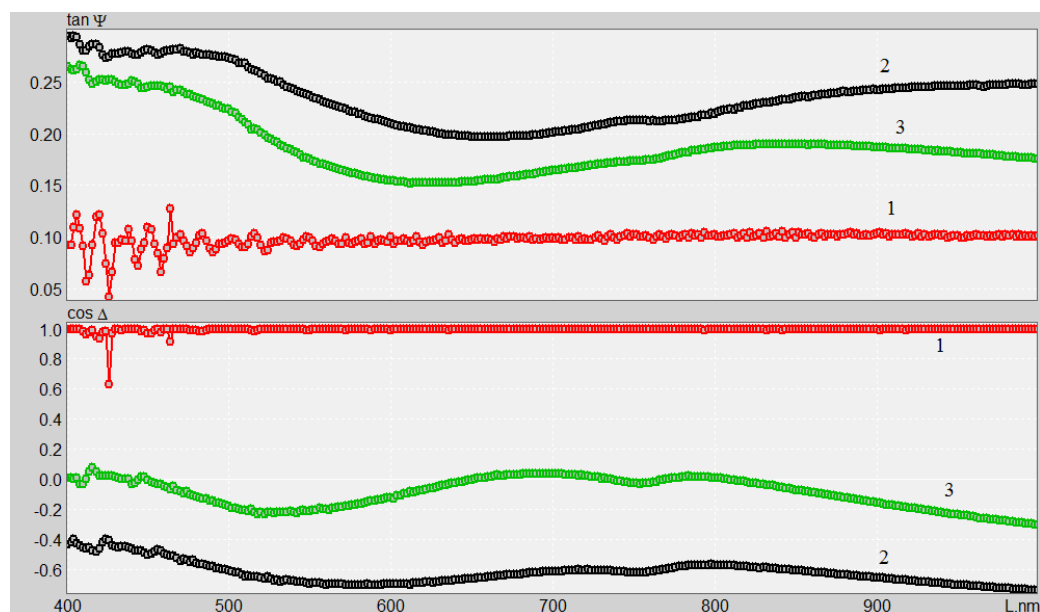


Рис. 1. Экспериментальные спектры  $\text{tg}\Psi(\lambda)$  и  $\text{cos}\Delta(\lambda)$  исследуемых систем: кривые 1 – спектры системы PEDOT:PSS – стеклянная подложка при угле падения  $60^\circ$ ; кривые 2, 3 – спектры системы перовскит – PEDOT:PSS – стеклянная подложка при углах падения  $60^\circ$  и  $65^\circ$  соответственно

Для получения пленок PEDOT:PSS стеклянные подложки были погружены на 5 мин в хромпик для придания поверхности гидрофильных свойств. Затем подложки были отмыты в дистиллированной воде. Пленка PEDOT:PSS была сформирована методом центрифугования из трёхпроцентного водного раствора поли(3, 4-этилендиокситиофен): полистиролсульфонат. Скорость вращения центрифуги 5000 об/мин. Образцы были подвергнуты отжигу в вакууме 30 мин (3–10 Па) при температуре  $150^\circ\text{C}$ .

Пленки перовскита были получены методом жидкофазной экстракции путем нанесения раствора перовскита на подложку методом центрифугирования. Вместо обычного термического отжига подложку погружали в ванну с другим растворителем. Это приводило к эффективной экстракции растворителя из перовскитного прекурсора и индуцировало быструю кристаллизацию однородных тонких пленок перовскита. Преимущества метода жидкофазной экстракции: процесс проводится при комнатной температуре, быстрая кристаллизация, равномерное нанесение, контроль толщины пленки, гладкость пленок и универсальность составов перовскитных прекурсоров. Толщина полученной пленки регулировалась изменением концентрации раствора перовскита.

Для системы PEDOT:PSS – стеклянная подложка методом наименьших квадратов были получены решения обратной задачи спектральной эллипсометрии для следующих моделей:



- 1) однородный слой ( $d_1, N_1 = n_1 - ik_1$ ) на подложке ( $N = n - ik$ );
- 2) два слоя ( $d_1, N_1 = n_1 - ik_1, d_2, N_2 = n_2 - ik_2$ ) на подложке ( $N = n - ik$ ), параметры одного из которых позволяли учесть поверхностный слой на пленке либо переходный слой между пленкой и подложкой;
- 3) три слоя ( $d_1, N_1 = n_1 - ik_1, d_2, N_2 = n_2 - ik_2, d_3, N_3 = n_3 - ik_3$ ) на подложке ( $N = n - ik$ ). В этом случае электродинамическая модель допускает, что пленка окружена поверхностным и переходным слоями.

При этом поверхностный и переходный слои моделировались двухкомпонентным слоем (модель Максвелла–Гарнетта) с различным процентным содержанием граничащих сред (воздух/пленка – для поверхностного и пленка/подложка – для переходного слоев). При решении обратной задачи минимизировался функционал невязки значений экспериментальных и теоретических поляризационных углов. Оказалось, что функционал невязки принимает минимальное значение при решении обратной задачи для однослойной модели пленки. Поверхностный и переходный слои не обнаруживаются. Возможно, они имеют малую толщину, а их параметры не оказывают существенного влияния на измеряемые эллипсометрические параметры. Это говорит о хорошем качестве границ между пленками и пленкой и подложкой. На рис. 2 представлены рассчитанные дисперсионные зависимости показателей преломления и поглощения пленки PEDOT:PSS. При этом рассчитанная толщина пленки составила 90 нм. Полученная дисперсия оптических параметров ( $n, k$ ) пленки PEDOT:PSS хорошо согласуется с известными литературными данными [1, 2].

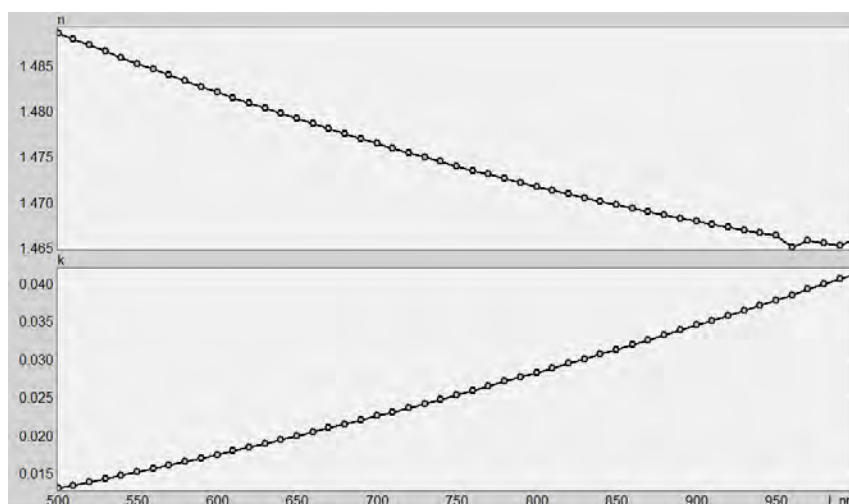


Рис. 2. Рассчитанные зависимости  $n(\lambda), k(\lambda)$  пленки PEDOT:PSS

Далее было получено решение обратной задачи спектральной эллипсометрии для системы перовскит – PEDOT:PSS – стеклянная подложка. Обратная задача решалась для двух- и трехслойной моделей. В последнем случае электродинамическая модель допускает наличие поверхностного слоя на перовскитной пленке. При решении обратной задачи рассчитывались параметры слоя, моделирующего пленку, и поверхностного слоя. При этом задавались параметры подложки и слоя, моделирующего пленку

PEDOT:PSS, которые были определены ранее. Это уменьшает число неизвестных параметров при численном решении обратных оптических задач, а значит увеличивается устойчивость решения этих задач. В этом случае функционал невязки принял минимальное значение при решении обратной задачи для трехслойной модели. На поверхности пленки перовскита находится небольшой поверхностный слой толщиной 10 нм, содержащий 70 % перовскита и 30 % воздуха (пустоты). На рис. 3 представлены рассчитанные дисперсионные зависимости показателей преломления и поглощения перовскитной пленки. Рассчитанная толщина пленки перовскита составила 250 нм.

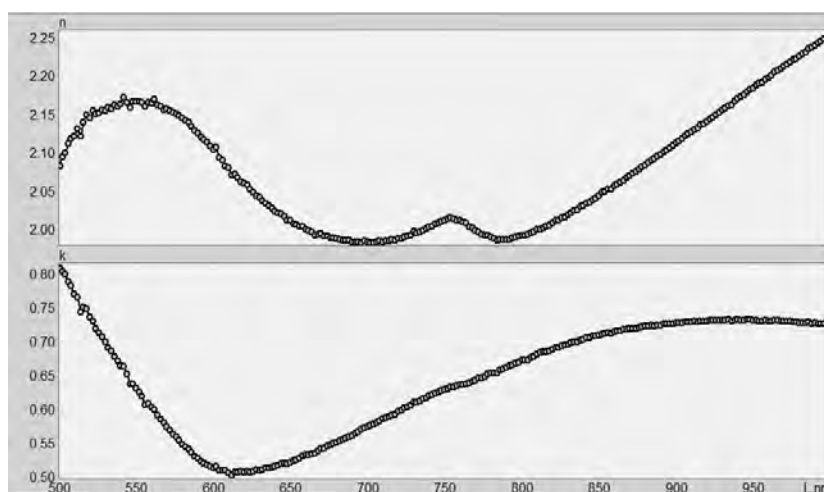


Рис. 3. Рассчитанные зависимости  $n(\lambda)$ ,  $k(\lambda)$  пленки перовскита

Рассчитанная дисперсия оптических характеристик ( $n$ ,  $k$ ) нашей перовскитной пленки отличается от известных литературных данных [3, 4] большим поглощением в области спектра для  $\lambda > 650$  нм. Это указывает на необходимость поиска иных режимов формирования пленок перовскитов, чтобы убрать поглощение, не связанное с возбуждением электронно-дырочных пар.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Dennler, G.** Angle dependence of external and internal quantum efficiencies in bulk-heterojunction organic solar cells / G. Dennler // J. Appl. Phys. – 2007. – № 102. – 054516.
2. Optical Properties of Organometal Halide Perovskite Thin Films and General Device Structure Design Rules for Perovskite Single and Tandem Solar Cells / Chang-Wen Chen [et al] // Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry A. This journal is © The Royal Society of Chemistry – 2014.
3. Complex Refractive Index Spectra of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Thin Films Determined by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometry / P. Löper [et al] // J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – № 6. – P. 66.
4. **Leguy, A.** The reversible hydration of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in films, single crystals and solar cells / A. Leguy [et al] // Chem. Mater. – 2015. – № 27 (9). – P. 3397–3407.