

ИМПУЛЬСНЫЙ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТАХ

С. В. Яблонский ^a, В. В. Лазарев ^a, В. А. Петухов ^b, М. В. Алампиев ^c, А. А. Петров ^{d,e},

П. А. Ивлев ^d, Н. А. Белич ^d, А. Б. Тарасов ^{d*}

^a Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
119333, Москва, Россия

^b Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^c Научно-технологический центр уникального приборостроения Российской академии наук
117342, Москва, Россия

^d Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия

^e Факультет наук о материалах, Университет МГУ–ППИ в Шэньчжэне
518172, Шэньчжэнь, Китайская Народная Республика

Поступила в редакцию 14 апреля 2026 г.,
после переработки 4 мая 2026 г.
Принята к публикации 8 мая 2026 г.

Целью работы являлось расширение области спектральной чувствительности приемников электромагнитного излучения на основе гибридных перовскитов с помощью пироэлектрического эффекта. В работе детектировался пироэлектрический эффект в поликристаллических пленках ахирального гибридного перовскита в области ближнего инфракрасного излучения. Удалось экспериментально разделить первичный и вторичный вклады в пироэлектрический коэффициент на основе различия их релаксационной кинетики. Показано, что величина полного пироэлектрического коэффициента и знак первичного пироэлектрического коэффициента зависят от степени смачиваемости на границе раздела кристалл–подложка.

Ключевые слова: импульсный пироэлектрический эффект, фотоэлектрический эффект, гибридный перовскит, пироэлектрические вклады, смачиваемость, релаксационная кинетика

DOI: 10.31857/S0044451026070044

1. ВВЕДЕНИЕ

Органо-неорганические перовскиты известны как перспективные материалы для солнечной энергетики. Эффективность преобразования солнечного света в электрическую энергию для лабораторных образцов на их основе достигла 27.5%, превышая эффективность кремния, 26.7%, что является мировым рекордом для однопереходных элементов [1]. Одной из естественных областей применения гибридных перовскитов являются также

сенсоры электромагнитного излучения. Однако существенным недостатком сенсоров на основе фотовольтаического эффекта является узкий спектральный интервал чувствительности, фактически ограниченный $\lambda = 800$ нм. В настоящей работе спектральный диапазон чувствительности сенсоров был расширен в сторону инфракрасного (ИК) диапазона длин волн. Для этого использовался пироэлектрический эффект, случайно обнаруженный в поликристаллических образцах твердого раствора гибридных перовскитов $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{PbI}_3$. Наличие спонтанной поляризации, необходимой для наблюдения пироэлектрического эффекта, тесно связано с особенностями кристаллической структуры вза-

* E-mail: alexey.bor.tarasov@yandex.ru

имеющих органической и неорганической подрешеток данного материала. Особенности взаимодействия кристаллических подрешеток часто являются решающим фактором, проявляющимся в ряде известных эффектов. Так, например, взаимодействие подрешеток молекулярных кристаллов приводит к расщеплению экситонной полосы поглощения на число полос равное, числу подрешеток [2]. В случае эффекта Шпольского [3] взаимодействие органических молекул с кристаллической подрешеткой фиксирует ориентацию исследуемых молекул в кристалле-основе и ослабляет их взаимовлияние. При низких температурах такая структура имеет квазилинейчатый спектр и описывается моделью ориентированного газа [4]. В гибридном перовските MAPbI_3 вычисления *ab initio* показали, что относительно слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие органической и неорганической подрешеток влияет на макроскопическую ориентацию органических катионов по отношению к неорганическому каркасу и возмущает зонную структуру [5, 6].

В настоящее время известны неорганические перовскиты, одновременно имеющие большие пироэлектрические коэффициенты p^σ (20–60 нКл/см²·К) [7] и проявляющие объемный фотовольтаический эффект, что впервые было обнаружено Ченовцом в монокристалле титаната бария BaTiO_3 [8–10]. Недавно был зарегистрирован «фотоиндуцированный пироэлектрический эффект» в монокристаллических образцах хирального гибридного перовскита [11]. В [12] пироэлектрический эффект детектировался в двойном гибридном перовските. Представленные в [11] широкополосные пироэлектрические приемники излучения (ППИ) на основе хиральных монокристаллов гибридных перовскитов демонстрировали высокие значения критерия качества, но обладали значительной инерцией с характерным временем секунды и более, что, по-видимому, было связано с большими толщинами монокристаллических образцов. В отличие от [11], в настоящей работе исследуются ахиральные полупроводниковые кристаллы, симметрия и зонная структура которых позволяют одновременно наблюдать сумму фотоэлектрического и пироэлектрического эффектов. Нагрев образцов осуществлялся как за счет объемного поглощения, так и за счет теплопередачи от электродов, коэффициент поглощения которых лежит в ИК-области спектра.

Современные перспективные сенсоры на основе гибридных перовскитов имеют на много порядков большие значения ампер-ваттной чувствительности, чем в случае BaTiO_3 . Это неоднородные,

как правило, многослойные элементы, в которых фоточувствительный слой имеет поликристаллическую структуру толщиной несколько сотен нанометров. Такие структуры имеют большой коэффициент поглощения в видимом и УФ-диапазонах длин волн до 100 нм, но практически прозрачны в ИК-диапазоне. Они имеют большую электронную и дырочную подвижности, а также значительную ионную проводимость при комнатной температуре. Потенциально гибридные перовскиты могут проявлять сегнетоэлектрические свойства или обладать полярной осью симметрии. Так, для семейства перовскитов типичны кубическая, тетрагональная и ромбическая фазы, где в последних двух допустимо полярное расположение ионов в элементарной ячейке. Как показано в [13], полярная фаза может возникнуть в тетрагональной фазе при наличии в структуре гибридного перовскита двух близлежащих уровней в основном электронном состоянии, что имеет место для MAPbI_3 [5]. Однако в настоящее время единого мнения о наличии сегнетоэлектрического переключения в гибридных перовскитах не существует [14, 15].

Как известно, пироэлектрический эффект в тонких пленках с частично зажатыми образцами состоит из первичного эффекта, определяемого температурным изменением спонтанной поляризации, и вторичного, — связанного с пьезоэлектрическим эффектом вследствие теплового расширения образца:

$$p^\sigma = p_1^e + p_2^{\text{Sec}}.$$

В экспериментах обычно измеряется полный пирокоэффициент p^σ при постоянном механическом напряжении. Измерение первичного вклада в прямом эксперименте, требующее предотвращения теплового расширения пленки в направлении нормали к поверхности, является практически трудной задачей [16, 17]. Вторичный пирокоэффициент p_2^{Sec} рассчитывается согласно соотношению

$$p_2^{\text{Sec}} = \alpha_{ij}(T)d_{3nm}(T)c_{nmij}(T),$$

где $\alpha_{ij}(T)$, $d_{3nm}(T)$ и $c_{nmij}(T)$ обозначают температурный коэффициент расширения, пьезоэлектрический и упругий модули соответственно [16, 17]. Следовательно, экспериментальное разделение первичного и вторичного вкладов требует дополнительных знаний о температурных зависимостях материальных параметров. Пироэлектрический эффект при однородном нагреве образца не является прямым следствием ненулевой спонтанной поляризации и может детектироваться при $P_s \approx 0$ вследствие

ненулевой производной dP_s/dT [18]. Вторичный пирозлектрический эффект при определенных краевых условиях может существовать в ацентричной (неполярной) фазе [19, 20]. Возможна также ситуация, когда пирозлектрический коэффициент равен нулю, а спонтанная поляризация — нет [21]. И, наконец, первичный и вторичный пирозлектрические вклады могут быть разного знака [17]. Понимание причин этого различия существенно для приложений, поскольку напрямую влияет на величину модуля пирозлектрического коэффициента.

Максимальные значения как P_s , так и p^σ обычно получают в монокристаллах, тогда как более технологично использовать поликристаллические тонкопленочные приемники. В отсутствие сегнетоэлектрического переключения в этом случае проблемой всегда является получение полярных ориентированных структур [22]. В настоящее время не существует общих рецептов для получения пирозлектрически активных поликристаллических пленок в случае отсутствия в них сегнетоэлектрического переключения. Так, например, в работе [22] полярную структуру получали в процессе рекристаллизации вакуумно-напыленных органических пленок (ДФТА) в парах растворителей [23, 24].

В предлагаемой работе были изготовлены приемники электромагнитного излучения в виде ориентированных тонких пленок, состоящих из конгломерата мелких микрокристаллов гибридного перовскита, ориентированных на подложке таким образом, чтобы спонтанная поляризация в направлении нормали к подложке была отлична от нуля. В эксперименте мы детектировали пирозлектрический эффект в поликристаллических пленках гибридного перовскита на основе твердого раствора, $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{PbI}_3$ (см. рис. 1), используемого в фотовольтаике по причине его повышенной устойчивости и улучшенных характеристик [25].

Была обнаружена корреляция первичного пирозлектрического эффекта, определяемого ориентацией дипольных фрагментов перовскитов [26], со степенью смачиваемости поверхности, на которой выращивались поликристаллические пленки [27]. Так, при переходе от гидрофобной (SnO_2) к гидрофильной поверхности (AUDAI, см. рис. 1) пирозлектрический коэффициент изменял знак. Высокая смачиваемость (гидрофильность) обычно способствует образованию метастабильных кристаллических форм за счет снижения барьера зародышеобразования, тогда как плохая смачиваемость (гидрофобность) способствует росту термодинамически стабильных кристаллов [27]. Метастабильная и ста-

бильная формы, имеющие разные кристаллические решетки, действительно имеют место для одного из компонентов исследуемого твердого раствора: α - FAPbI_3 и δ - FAPbI_3 [25, 28]. Опираясь на это наблюдение, нам удалось экспериментально разделить вклады от первичного и вторичного пирозлектрических эффектов без привлечения дополнительных данных о температурных зависимостях материальных констант. Метод интересен тем, что позволяет провести разделение первичного и вторичного вкладов в одном эксперименте.

2. СТРУКТУРА ЯЧЕЕК. РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовались фото- и пирозчувствительные приемники на основе тонких слоев твердого раствора гибридных перовскитов $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{PbI}_3$. Активные элементы фотоприемников получались методом спинкоатинга, как показано на рис. 1.

Рентгеновские дифрактограммы твердого раствора однозначно подтвердили, что данная поликристаллическая структура является однофазной системой с уникальным периодом в направлении (001), равным 6.35 Å (рис. 2) [29]. Исследовались ячейки как в прямой (n - i - p) архитектуре, так и в инвертированной (p - i - n). Диодные структуры получались путем нанесения на электроды пленок с функциями «полупроницаемых мембран», имеющих электронную (n) или дырочную (p) проводимости [30]. Функция собственного полупроводника (i) отводилась здесь самому перовскиту, обладающему возрастающей на три порядка проводимостью при освещении светом солнечного спектра с интенсивностью 1 мВт/см². Было существенно, что фотоприемники в разных архитектурах имели разные полярности фотоотклика и разные знаки первичного пирозлектрического эффекта.

Для фотоэлектрических и пирозлектрических измерений использовались стандартные схемы, описанные в работах [31, 32]. КПД фотовольтаических ячеек измерялся с помощью системы Ossila Solar Cell I–V Test System. Все измерения были выполнены при комнатной температуре в условиях, обеспечиваемых полимерной герметизацией ячеек от внешнего воздействия. КПД серии ячеек в разных архитектурах варьировался в пределах 2.87–11.79 %.

Для исследования сегнетоэлектрического переключения применяли модифицированный метод

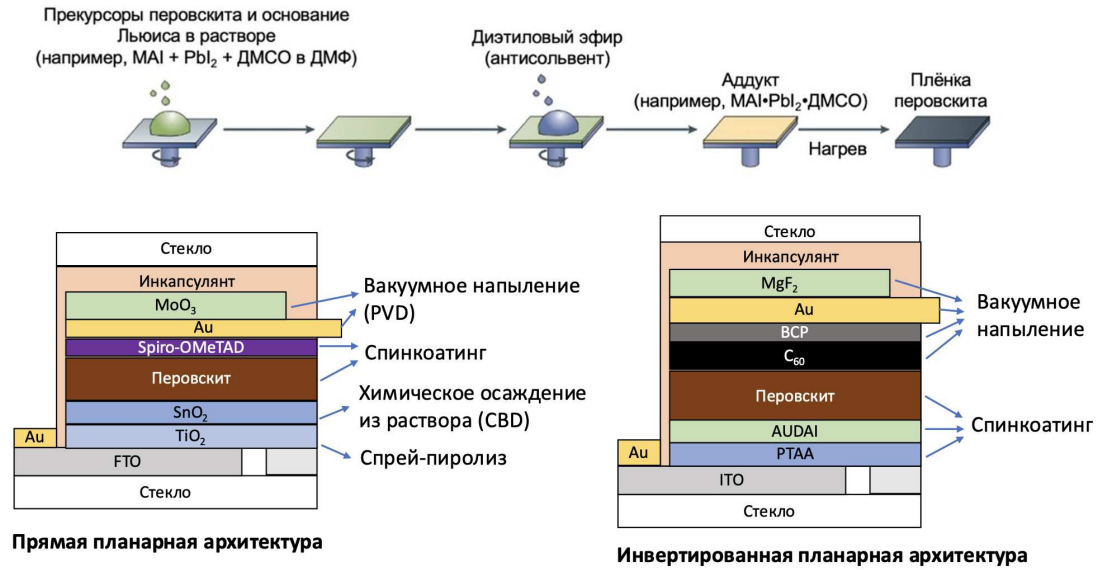


Рис. 1. Схема получения пленок перовскита и архитектура собранных образцов солнечных элементов. Ячейки с вертикальным расположением электродов, поликристаллический слой $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ ($x = 0.75$), толщина активного слоя $d = 400$ нм. Прямая (а) и инвертированная (b) архитектура. Вверху рисунка показана процедура приготовления тонких пленок перовскита. Важно, что процесс кристаллизации в пленках происходил на гидрофобной (SnO_2) либо на гидрофильной (AUDAI) поверхности, где AUDAI — это гидроидрид аминокислоты (aminoundecanoic acid hydroiodide), пассиватор и модификатор интерфейса для улучшения смачивания PTAA раствором перовскита. PTAA — дырочный проводящий полимер — поли[бис(4-фенил)(2.4,6-триметилфенил)амин] (poly[bis(4-phenyl)(2.4,6-trimethylphenyl)amine])

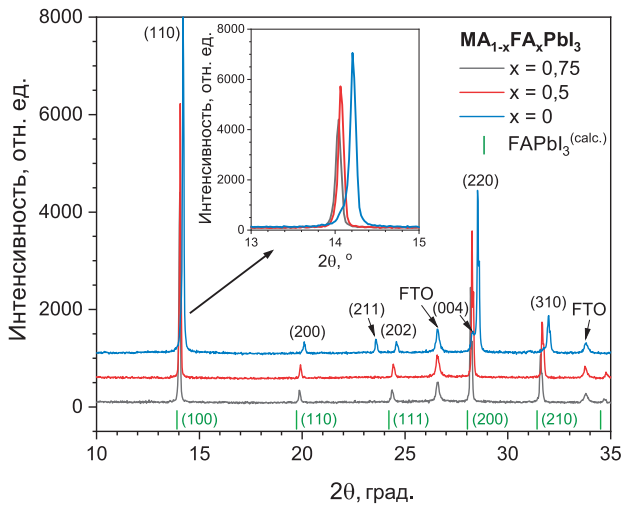


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы в координатах интенсивность рассеяния рентгеновского излучения – угол рассеяния 2θ в градусах. Поликристаллические образцы гибридных перовскитов $MAPbI_3$ и $FAPbI_3$ и их твердых растворов $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ ($x = 0.75, 0.5$), $T = 298$ К. На вставке: увеличенное изображение дифрактограмм в направлении (001). Позиции рефлексов $MAPbI_3$ и $FAPbI_3$ отличаются на 0.005 \AA

Мерца [33] (рис. 3). Сопоставление результатов для эталонных сегнетоэлектрических пленок (рис. 3а, b) и исследуемых диодных структур (рис. 3с, d) показывает, что в $MA_{0.75}FA_{0.25}PbI_3$ сегнетоэлектрическое переключение отсутствует: отклик соответствует нелинейной диодной проводимости без признаков переключения поляризационного тока.

3. ИМПУЛЬСНЫЕ ФОТОПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Импульсный сигнал в общем случае содержал вклады от фотовольтаического и пьезоэлектрического эффектов [34], а также вклад от поверхностного пьезоэлектрического эффекта, связанный с наличием фазовых границ раздела. В нашем случае поверхностный вклад U_s был пренебрежимо мал по сравнению с остальными вкладками, $U_s \approx 1$ мВ [35, 36] и не принимался во внимание (см. оценку поверхностного вклада в Приложении).

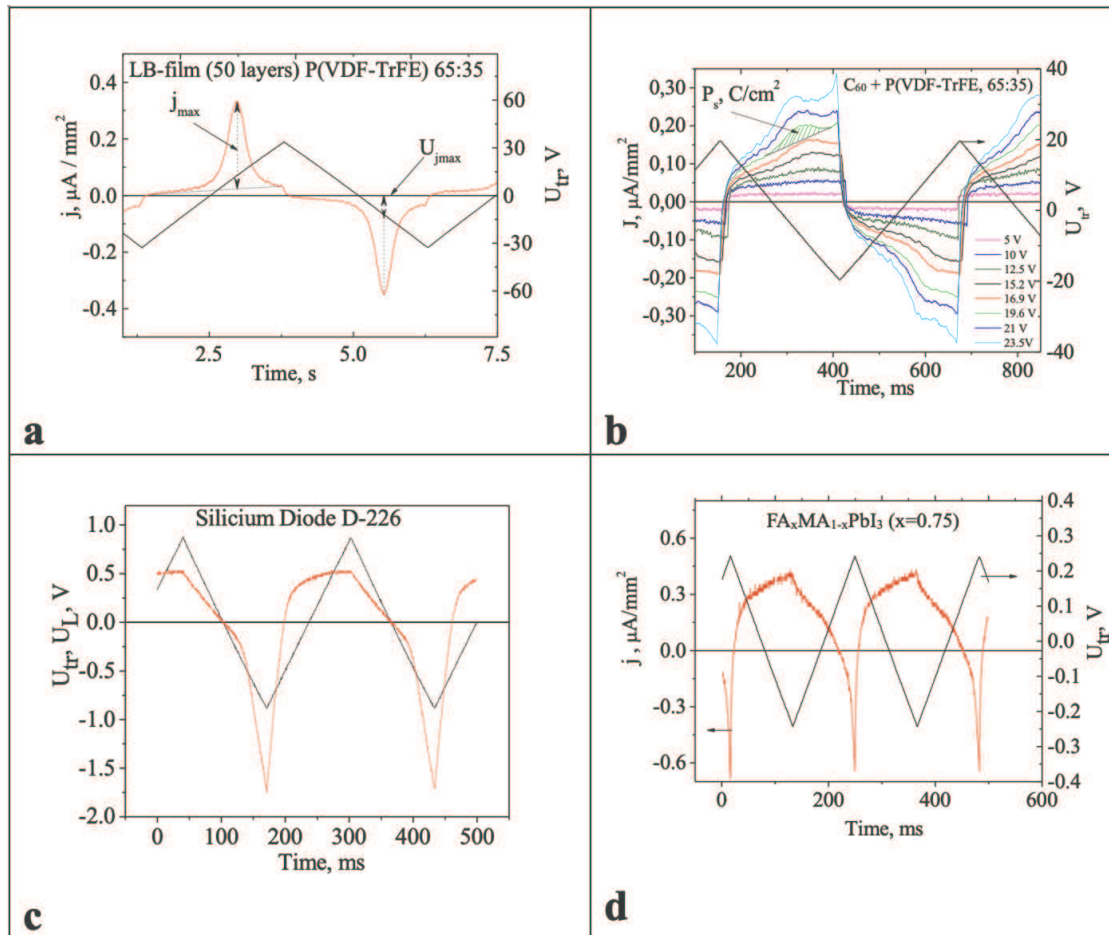


Рис. 3. Измерение сегнетоэлектрической поляризации модифицированным методом Мерца. Плотность тока J в зависимости от приложенного пилообразного переменного напряжения U_{tr} : *a* — сегнетоэлектрическая пленка из 50 слоев полимера P(VDF-TrFE) (65:35), нанесенных по методу Ленгмюра–Блоджетт; *b* — проводящая сегнетоэлектрическая пленка из твердого раствора C_{60} и P(VDF-TrFE) (65:35) в соотношении 1:1, нанесенная на поверхность ИТО методом вакуумного распыления; *c* — кремниевый диод D-226; *d* — фотодиодная структура на основе твердого раствора перовскита $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ ($x = 0.75$) в инвертированной архитектуре

Фото- и пироэлектрический эффекты детектировались в ячейках с прямой и инвертированной архитектурами (рис. 1). Электрический сигнал снимался с электродов измерительной ячейки с использованием преобразователя ток–напряжение или непосредственно с внутренней нагрузки осциллографа с частотой дискретизации 100 МГц, входным сопротивлением $R_l = 1$ МОм и входной емкостью $C_l = 200$ пФ. В качестве источников излучения использовались импульсные АИГ:Nd³⁺-лазеры различной модификации, как в режиме свободной генерации, так и в режиме модулированной добротности [37].

Для пироэлектрических экспериментов были отобраны ячейки на основе $MA_{0.75}FA_{0.25}PbI_3$ с минимальными коэффициентами преобразования

($\approx 4\%$ для прямой и $\approx 10\%$ для инвертированной архитектур), поскольку в видимом диапазоне на фоне доминирующего фотоэлектрического отклика трудно выделить слабый сигнал, обусловленный температурным изменением поляризации.

Разогрев образца происходил вследствие объемного поглощения излучения лазерного импульса слоем перовскита ($d = 100\text{--}400$ нм) и поглощения части излучения электродами (ИТО, $d = 100$ нм; Au или Cu, $d = 60\text{--}100$ нм).

В видимом диапазоне измеряемый сигнал определялся главным образом фотоэлектрическим вкладом, рис. 4 *a, c*, тогда как пироэлектрический вклад всегда оставался существенно меньшим, $U_{pyro} \ll U_{ph}$, где U_{pyro} и U_{ph} — пироэлектрическое

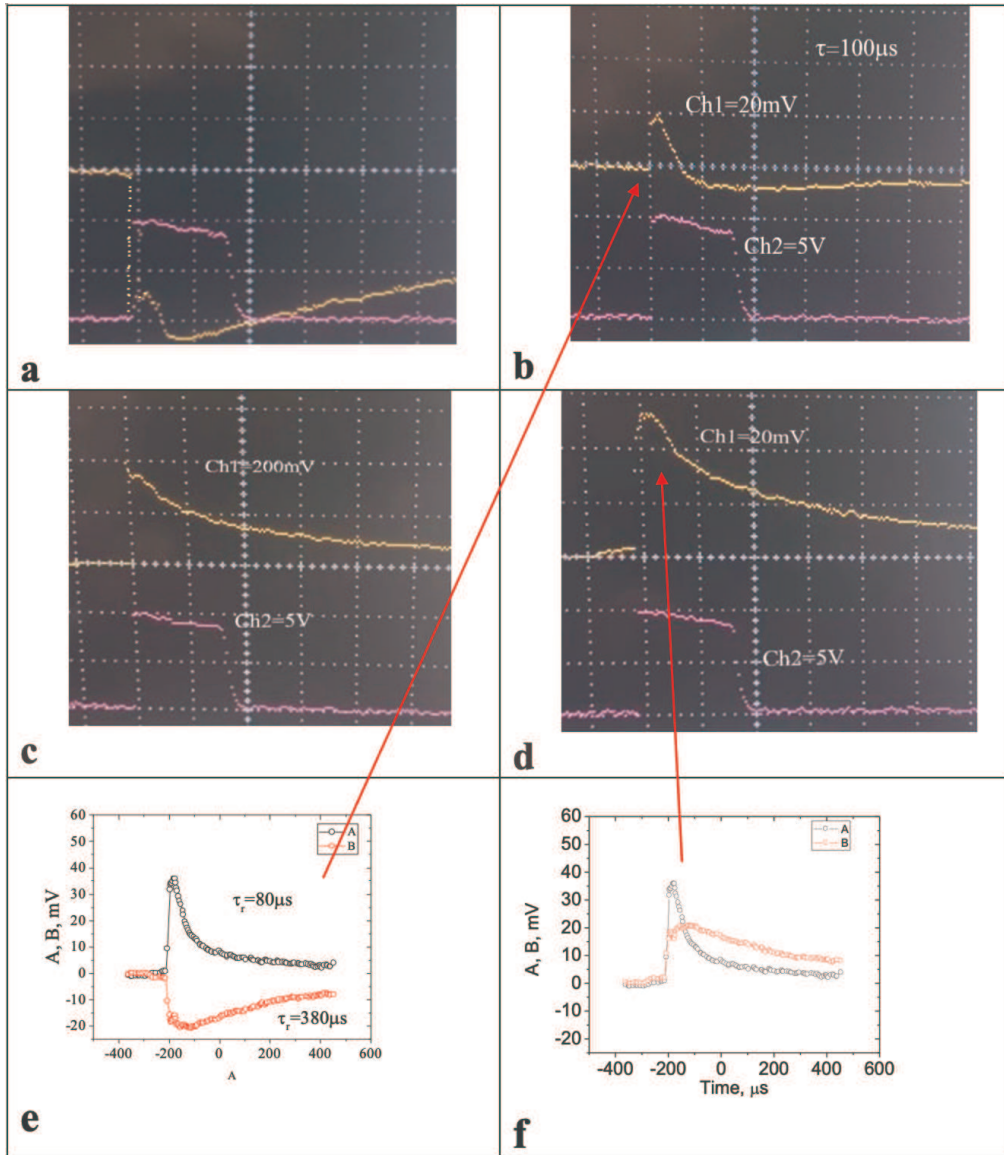


Рис. 4. Осциллограммы фото- и пьезоэлектрических откликов в ячейках на основе $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ ($x = 0.75$) при возбуждении лазерными импульсами в видимом (532 нм) и инфракрасном (1064 нм) диапазонах: *a, b* — прямая архитектура; *c, d* — инвертированная архитектура; *a* — фотопьезоэлектрический отклик; *b* — пьезоэлектрический отклик; *c* — фотопьезоэлектрический отклик; *d* — пьезоэлектрический отклик; *e* — разность $B - A$ вторичного и первичного импульсов моделирует рис. 4*b*; *f* — сумма $A + B$ первичного и вторичного импульсов моделирует рис. 4*d*. Красные кружки — первичный пьезоэлектрический эффект (B), черные кружки — вторичный пьезоэлектрический эффект (A). Желтый луч: фотопьезоэлектрический или пьезоэлектрический импульс. Фиолетовый луч: сигнал от кремниевого фотодиода для запуска развертки. *a, c* — Длительность лазерного импульса свободной генерации — $\tau_i = 160$ мкс, $\lambda = 532$ нм, плотность энергии в импульсе $E_i = 6$ мДж/см². Параметры шкалы осциллографа: Ch1 = 20/200 мВ/дел., Ch2 = 5 В/дел., $\tau = 100$ мкс/дел., *b, d* — Длительность лазерного импульса свободной генерации $\tau_i = 160$ мкс, $\lambda = 1064$ нм, $E_i = 8.3$ мДж/см². Параметры шкалы осциллографа: Ch1 = 20 мВ/дел., Ch2 = 5 В/дел., $\tau = 100$ мкс/дел.

и фотоэлектрическое напряжения соответственно. Полярности отклика в прямой и инвертированной архитектурах различались вследствие инверсии встроенного электрического поля. Отфильтрован-

ные от фотоэффекта пьезоэлектрические вклады показаны на рис. 4*b, d*. Пьезоэлектрическая природа этих вкладов подтверждается регистрацией отклика при длинах волн вне полосы поглощения

гибридного перовскита и различием полярностей фотоэлектрического и пирозлектрического импульсов (рис. 4 *a, b*). Нелинейные эффекты преобразования ИК-излучения в видимый свет в данном случае не учитываются из-за малости плотности мощности в режиме свободной генерации ($\tau = 160$ мкс, $W = 100\text{--}500$ Вт/см², рис. 4).

Из анализа осциллограмм следует, что пирозлектрические импульсы в прямой и инвертированной архитектурах (рис. 5 *b, d*) с хорошей точностью воспроизводятся суммой $A + B$ и разностью $B - A$ двух релаксационных процессов с существенно различающимися значениями времени релаксации. Это позволило разделить релаксационные кривые $A(t)$ и $B(t)$, как показано на рис. 4 *e, f*. Медленный процесс релаксации ($\tau_r = 380$ мкс) легко связать с первичным пирозлектрическим эффектом, кинетика которого определяется лишь спадом температуры за счет теплопроводности массивной подложки, тогда как быстрый процесс ($\tau_r = 80$ мкс) соответствует вторичному эффекту, обусловленному дополнительными механическими потерями при деформации частично зажатой тонкой пленки перовскита. Существенно, что в инвертированной архитектуре первичный и вторичный вклады имели одинаковые знаки и, как следствие, полный пирозлектрический коэффициент после кристаллизации на гидрофильной поверхности (в инвертированной архитектуре) был почти в три раза выше, чем для пленок, выращенных на гидрофобной поверхности (в прямой архитектуре). Таким образом, в рассматриваемой модели первичный пирозлектрический эффект в $\text{MA}_{0.75}\text{FA}_{0.25}\text{PbI}_3$ определяется только поляризацией, связанной с органическими катионами [26, 38, 39], в то время как вторичный вклад определяется структурой неорганической решетки [40]. Например, в *ab initio* вычислениях параметров гибридного перовскита MAPbI_3 показано, что влиянием эффекта смещения Pb на величину спонтанной поляризации можно пренебречь вследствие его малости [41]. Спонтанная поляризация в основном определяется ориентацией органических катионов [42].

В процессе измерения импульсного электрического сигнала в ИК-диапазоне к образцу можно было прикладывать постоянное напряжение смещения разной величины и полярности, в несколько раз превышающее величину встроенного поля, что приводило к незначительному (не более 5%) изменению пирозлектрического сигнала. Отсюда следует, что вклад от болометрического эффекта [31] в условиях измерения ($T = 293$ К) не превышал эту величину.

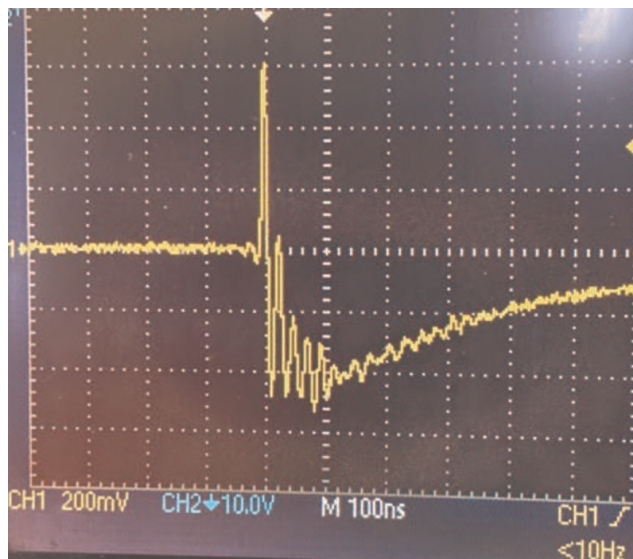


Рис. 5. Осциллограмма гигантского лазерного импульса на пирозлектрической ячейке с твердым раствором $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($x = 0.75$), $\lambda = 1572$ нм, $E = 50$ мДж/см² (АИГ:Nd³⁺ + КТР). Длительность лазерного импульса, измеренного германиевым фотодиодом, $\tau_p = 6$ нс, длительность фронта пирозлектрического отклика $\tau_{df} = 10$ нс, входное сопротивление осциллографа $R_i = 1$ МОм. Параметры шкалы осциллографа: Ch1 = 200 мВ/дел., $\tau = 100$ нс/дел. Разогрев образца происходил через нагрев золотого электрода

На рис. 5 показан пирозлектрический отклик на гигантский лазерный импульс, $\tau_p = 6$ нс, $\lambda = 1572$ нм, $E_0 = 50$ мДж/см². Пирозлектрический импульс имел короткий передний фронт, $\tau_{df} = 10$ нс, и сопровождался быстрыми осцилляциями с периодом $\tau_o = 25$ нс. Такое прерывание целостности сигнала типично для случая рассогласованных нагрузок источника и приемника (в данном случае измерительной ячейки и осциллографа).

Таким образом, диапазон спектральной чувствительности сенсоров на основе тонких пленок гибридных перовскитов может быть значительно расширен в сторону инфракрасных длин волн. По оценкам величина полного пирозлектрического коэффициента $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{PbI}_3$ составила существенную величину, $p^\sigma = 0.1\text{--}1$ нКл/см²·К, сопоставимую с пирозлектрическим коэффициентом турмалина, $p_\sigma = 0.5$ нКл/см²·К (несмотря на отсутствие сегнетоэлектрической фазы и малость болометрического вклада). Оценка величины p^σ из импульсных измерений [43] приведена ниже в Приложении.

4. ВЫВОДЫ

Эксперименты с помощью модифицированного метода Мерца показали отсутствие сегнетоэлектрического переключения в исследованных гибридных перовскитах. С помощью лазерного импульсного метода детектировался электрический отклик в приемниках излучения на основе субмикронных слоев поликристаллических пленок гибридных перовскитов. Термализация энергии излучения осуществлялась в тонком слое металла — скин-слое поглощающего электрода. Диапазон чувствительности приемников охватывал как видимый, так и инфракрасный диапазоны длин волн. В инфракрасной области спектра, т. е. вне фундаментальной полосы поглощения перовскита, детектировался исключительно пирозлектрический эффект, отфильтрованный от фотоэлектрического эффекта. Была продемонстрирована возможность регистрации коротких фронтов одиночных лазерных импульсов ($\tau_{df} = 10$ нс) с помощью тонкопленочных пирозлектрических приемников на основе твердого раствора $\text{MA}_{0.75}\text{FA}_{0.25}\text{PbI}_3$.

В работе удалось разделить первичный и вторичный вклады в пирозлектрический коэффициент на основе различия их релаксационной кинетики. Показано, что абсолютная величина пирозлектрического коэффициента, а также направление вектора первичного пирозлектрического коэффициента коррелируют со степенью смачиваемости на границе раздела кристалл–подложка.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт». Работа соавторов Н. Б., П. И., А. П. и А. Т. выполнялась также в рамках государственного задания Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (тема № 122040100043-1).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов. Вклад авторов равноценен.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Оценка поверхностного вклада в измеряемый сигнал

Проанализируем поверхностный вклад в поляризационный ток. Как известно, вблизи грани-

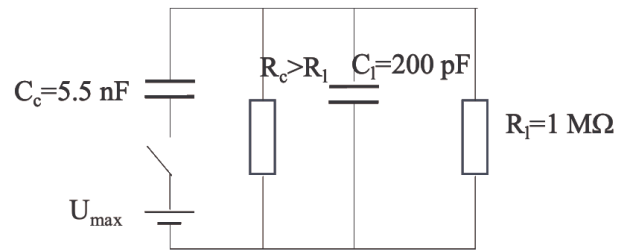


Рис. 6. Электрическая схема ППИ

цы раздела металл–диэлектрик существует потенциальный рельеф, который при нагреве меняет свою форму, что в эксперименте может проявляться как нестационарная фотоэлектродвижущая сила. Прогрев тонких проводящих электродов происходит практически безынерционно, а затем тепловой фронт распространяется в объем тонкой пленки перовскита, в частности меняя высоту встречающихся на своем пути барьеров. Оценим барьерный вклад в поверхностный пирозлектрический эффект. Толщина барьера Шоттки дается известным выражением [44]:

$$d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_v\psi_1}{en_0}}, \quad (1)$$

где d — толщина запорного слоя барьера Шоттки, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ε_v — проницаемость перовскита, e — заряд электрона, n_0 — плотность электронов в диэлектрике (полупроводнике), $\psi_1 = \Delta_M - \Delta_S$ — контактная разность потенциалов между металлом и полупроводником. Концентрацию носителей заряда для перовскита с темновым удельным сопротивлением $\rho = 3 \cdot 10^8$ Ом·см и средней подвижностью носителей тока $\eta = 1$ см²/В·с находим, используя соотношение $1/\rho = en_0\eta$, т. е. $n_0 = 2 \cdot 10^{10}$ см⁻³. Полагая $\psi_1 = 1$ В, $\varepsilon_v = 10$, получаем толщину запорного слоя $d = 300$ мкм. Для тонкого слоя диэлектрика максимальное падение напряжения при импульсном нагреве электрода на толщине слоя перовскита $d_1 = 0.4$ мкм будет порядка $U_s = \Delta\psi_1 = \psi_1 d_1/d = 0.4/300 \sim 1$ мВ при условии плоских зон на второй границе. С учетом второй границы поверхностный пирозлектрический эффект будет существенно меньше, хотя с применением подходящего усилителя может быть зарегистрирован [36].

Таблица 1. Параметры различных пьезоэлектрических материалов

Название пьезоэлектрика	ϵ	$C_v, \text{Дж/см}^3 \cdot \text{К}$	$p, \text{нКл/см}^2 \cdot \text{К}$	$p/C_v \epsilon_0 \epsilon, \text{см}^2/\text{Кл}$	$d, \mu\text{м}$	$p/C_v d, \mu\text{А/Вт}$
ДФТА	4	2.51	5	5650	1	25
LiTa ₂ O ₃	46	3.19	19	1470	30	2
FA _{0.75} MA _{0.25} PbI ₃	5.6	1.28	1	1585	0.2	49

Таблица 2. Характеристики применяемых в работе импульсных лазеров

Лазеры	$\lambda, \text{нм}$	τ_p	$P_{FR}, \text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$	$P_{QS}, \text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$	$E_p, \text{мДж}$
АИГ:Nd ³⁺	532, 1064	10 нс 150 мкс	$6.7 \cdot 10^2$		10
АИГ:Nd ³⁺ + КТР	1572	6 нс		$8.3 \cdot 10^6$	50
АИГ:Nd ³⁺	1320	150 мкс	$5 \cdot 10^5$		50

Примечание: АИГ:Nd³⁺ — легированный неодимом иттрий-алюминиевый гранат Y₃Al₅O₁₂:Nd³⁺, КТР — титанилфосфат калия, КTiOPO₄ — нелинейный кристалл для преобразования частоты лазерного излучения. λ — длина волны лазерного излучения, τ_p — длительность импульса, P_{FR} — плотность мощности в режиме свободной генерации, P_{QS} — плотность мощности в режиме модуляции добротности, E_p — энергия импульса.

2. Оценка пьезоэлектрического коэффициента

Из электрических измерений можно получить значения индуцированной плотности связанного заряда σ , используя результаты импульсных измерений с помощью ППИ с прямой архитектурой и тонким золотым электродом. При электрических измерениях излучение фокусировалось на чувствительный элемент ППИ, подключенный посредством кабеля с калиброванной емкостью на вход высокочастотного осциллографа, на экране которого наблюдалась кинетика отклика ППИ и измерялась амплитуда сигнала. Параметры электрической цепи: $C_c = 5.5 \text{ нФ}$, $C_l = 200 \text{ пФ}$, где C_c — емкость ППИ, R_c — сопротивление кристалла, а C_l — суммарная емкость нагрузочной цепи; пьезоэлектрический отклик $U_{\max} = 600 \text{ мВ}$ (рис. 6).

В случае $C_c \gg C_l$ индуцированная поляризация выражается через параметры схемы и величину сигнала следующим образом: $\sigma = U_{\max} \cdot C_c / S$, где $U_{\max} = 600 \text{ мВ}$, $S = 0.1 \text{ см}^2$ — площадь ППИ, т. е. $\sigma = 33 \text{ нКл/см}^2$. Эту величину нужно разделить на изменение температуры активного слоя перовскита, которая для случая короткого лазерного импульса равна изменению температуры поверхности Δt золотой пленки. Далее считаем, что короткий импульс

ИК-излучения, $\tau_p = 6 \text{ нс}$, мгновенно поглощается тонкой золотой пленкой $d = 100 \text{ нм}$ и площадью $S = 0.1 \text{ см}^2$. Зная удельную теплоемкость золота $c_{\text{Au}} = 0.1 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$ и массу Δm золотой пленки: $\Delta m = \rho \Delta V$; $\Delta V = 0.1 \text{ см}^2 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 10^{-6} \text{ см}^3$, $\rho = 20 \text{ г/см}^3$, $\Delta m = 2 \cdot 10^{-5} \text{ г}$, находим теплоемкость золотой пленки: $C_{\text{Au}} = c_{\text{Au}} \cdot \Delta m = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/г}$. Энергия ΔQ , поглощенная золотой пленкой, равняется плотности энергии лазерного импульса, $E_0 = 50 \text{ мДж/см}^2$, умноженной на площадь золотого электрода $S = 0.1 \text{ см}^2$ и коэффициент поглощения излучения $\eta = 1.5\%$ (98.5% излучения отражается): $\Delta Q = E_0 \eta \cdot S = 75 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}$. Далее из уравнения теплового баланса $\Delta Q = C_{\text{Au}} \Delta t$ вычисляется $\Delta t = \Delta Q / C_{\text{Au}}$. Подставляя числовые значения, получаем $\Delta t = 75 \cdot 10^{-6} / (2 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1) = 38^\circ$. Отсюда $p^\sigma = \sigma / \Delta t = 33 / 38 \approx 1 \text{ нКл/см}^2 \cdot \text{К}$. При $\eta = 15\%$ получаем $p^\sigma = 0.1 \text{ нКл/см}^2 \cdot \text{К}$, но нереально большую температуру нагрева $\Delta t = 380^\circ$.

Приведенные в табл. 1 параметры для различных пьезоэлектрических материалов показывают, что гибридные перовскиты являются перспективными материалами для малоинерционных сенсоров электромагнитного излучения с критериями качества, превышающими таковые для танталата лития.

Характеристики применяемых в работе импульсных лазеров показаны в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita et al., *Progr. Photovolt.* **34**, 482 (2026); doi: 10.1002/pip.70068.
2. A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Plenum Press, New York (1971) [А. С. Давыдов, *Теория молекулярных экситонов*, Наука, Москва (1968)].
3. M. Matsushita, A. Bloef, Y. Durand et al., *J. Chem. Phys.* **117**, 3383 (2002); doi: 10.1063/1.1494424.
4. А. И. Комьяк, *Molecular Spectroscopy. Rotational, Vibrational, and Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, BSU, Minsk (2004) [А. И. Комьяк, *Молекулярная спектроскопия. Вращательные, колебательные и электронные спектры многоатомных молекул*, БГУ, Минск (2004)].
5. N. Pandech, T. Kongnok, N. Palakawong et al., *ACS Omega* **5**, 25723 (2020); doi: 10.1021/acsomega.0c03016.
6. C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais et al., *Nat. Commun.* **6**, 7026 (2015); doi: 10.1038/ncomms8026.
7. K. M. Rabe, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Physics of Ferroelectrics. A Modern Perspective*, Springer, Berlin (2007).
8. A. G. Chynoweth, *Phys. Rev.* **102**, 705 (1956); doi: 10.1103/physrev.102.705.
9. A. M. Glass, D. von der Linde, and T. J. Negran, *Appl. Phys. Lett.* **25**, 233 (1974); doi: 10.1063/1.1655453.
10. A. M. Glass, D. von der Linde, D. H. Auston, and T. J. Negran, *J. Electron. Mater.* **4**, 915 (1975); doi: 10.1007/bf02660180.
11. W. Guo, H. Xu, W. Weng et al., *Angew. Chem.* **61**, e202213477 (2022); doi: 10.1002/anie.202213477.
12. M. Ptak, A. Kabanski, B. Dziuk et al., *J. Mater. Chem. C* **12**, 4663 (2024); doi: 10.1039/D3TC04529C.
13. J. K. Burdett, *Inorg. Chem.* **20**, 1959 (1981); doi: 10.1021/ic50221a003.
14. H.-S. Kim, S. K. Kim, B. J. Kim et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1729 (2015); doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b00695.
15. M. N. F. Hoque, M. Yang, Z. Li et al., *ACS Energy Lett.* **1**, 142 (2016); doi: 10.1021/acseenergylett.6b00093.
16. А. А. Буш, *Pyroelectric Effect and Its Applications*, MIREA Publishing House, Moscow (2005) [А. А. Буш, *Пироэлектрический эффект и его применения*, Изд. МИРЭА, Москва (2005)].
17. C. Arli, A. R. Atilgan, and B. Misirlioglu, *Appl. Phys. Lett.* **124**, 062901 (2024); doi: 10.1063/5.0183519.
18. L. M. Blinov, L. A. Beresnev, D. Demus et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **292**, 277 (1997).
19. L. P. Pereverzeva, Yu. M. Poplavko, S. K. Sklyarenko, and A. G. Chepilko, *JETP Lett.* **52**, 189 (1990) [Л. П. Переверзева, Ю. М. Поплавко, С. К. Склярченко, А. Г. Чепилко, *Письма в ЖЭТФ* **52**, 820 (1990)].
20. M. Fukuhara and A. Sampei, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **12**, 131 (2001); doi: 10.1023/a:1011214523661.
21. A. Weiss and S. Fleck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 913 (1987).
22. G. M. Pleshkov and B. A. Chayanov, in *Proceedings of the All-Union Seminar on Thermal Radiation Detectors, Moscow, 1977*, GSI, Leningrad (1978), p. 26 [Г. М. Плешков, Б. А. Чаянов, в сб. *Материалы всесоюзного семинара по тепловым приемникам излучения, Москва, 1977*, ГСИ, Ленинград (1978), с. 26].
23. G. V. Gridunova, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, and B. A. Chayanov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **28**, 166 (1983) [Г. В. Гридунова, В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, Б. А. Чаянов, *Кристаллография* **28**, 286 (1983)].
24. E. F. Pevtsov, A. S. Sigov, M. I. Maletov, and A. P. Svitina, in *Thin Films in Optics and Electronics. Part 2. Proceedings of the 14th International Symposium "Thin Films in Optics and Electronics"*, Kharkov (2002), p. 166 [Е. Ф. Певцов, А. С. Сигов, М. И. Малего, А. П. Свотина, в сб. *Тонкие пленки в оптике и электронике. Часть 2. Сборник докладов 14-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике»*, Харьков (2002), с. 166].
25. L. K. Ono, E. J. Juarez-Perez, and Y. Qi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 30197 (2017); doi: 10.1021/acsam.7b06001.
26. F. Zheng, H. Takenaka, F. Wang et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 31 (2015); doi: 10.1021/jz502109e.
27. M. Cavallini, M. Brucale, D. Gentili et al., *Molecules* **27**, 7235 (2022); doi: 10.3390/molecules27217235.
28. J. S. Yun, J. Kim, T. Young et al., *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1705363 (2018); doi: 10.1002/adfm.201705363.
29. O. J. Weber, B. Charles, and M. T. Weller, *J. Mater. Chem. A* **4**, 15375 (2016); doi: 10.1039/c6ta06607k.
30. L. P. Lekesi, L. F. Koao, S. V. Motloun et al., *Appl. Sci.* **12**, 672 (2022); doi: 10.3390/app12020672.

31. I. Lubomirsky and O. Stafsudd, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 051101 (2012); doi: 10.1063/1.4709621.
32. A. A. Volkenshtein and E. V. Kuveldin, *Photoelectric Pulse Photometry (Theory, Methods, and Instruments)*, Mashinostroenie, Leningrad Branch, Leningrad (1975) [А. А. Волькенштейн, Э. В. Кувалдин, *Фотозлектрическая импульсная фотометрия (теория, методы и приборы)*, Машиностроение, Ленинградское отделение, Ленинград (1975)].
33. W. J. Merz, *Phys. Rev.* **95**, 690 (1954); doi: 10.1103/PhysRev.95.690.
34. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, OUP, Oxford (2001).
35. L. A. Beresnev, L. M. Blinov, and E. B. Sokolova, *Microelectronics* **4**, 421 (1975) [Л. А. Береснев, Л. М. Блинов, Э. Б. Соколова, *Микроэлектроника* **4**, 421 (1975)].
36. S. V. Zavatskii, M. V. Kurik, and Yu. P. Piryatinskii, *Sov. Techn. Phys. Lett.* **11**, 122 (1985) [С. В. Завацкий, М. В. Курик, Ю. П. Пирятинский, *Письма в ЖТФ* **11**, 297 (1985)].
37. M. V. Alampiev and A. I. Lyashenko, in *Acousto-Optic and Radar Methods of Measurement and Information Processing. Proceedings of the 10th International Scientific and Technical Conference*, Russian A. S. Popov Scientific and Technical Society for Radio Engineering, Electronics and Communications, Suzdal (2017), p. 184 [М. В. Алампиев, А. И. Ляшенко, в сб. *Акустооптические и радиолокационные методы измерений и обработки информации. Материалы 10-й Международной научно-технической конференции*, Российское НТОРЭС им. А. С. Попова, Суздаль (2017), с. 184].
38. A. A. Bakulin, O. Selig, H. J. Bakker et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3663 (2015); doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b01555.
39. R. S. Muddam and L. K. Jagadamma, *J. Mater. Chem. C* **13**, 10488 (2025); doi: 10.1039/D4TC05289G.
40. V. K. Novik and N. D. Gavrilova, *Phys. Solid State* **42**, 961 (2000) [В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова, *ФТТ* **42**, 961 (2000)].
41. M. Manzi, G. Pica, M. De Bastiani et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 3535 (2023); doi: 10.1021/acs.jpcclett.3c00566.
42. Z. Fan, J. Xiao, K. Sun et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1155 (2015); doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00389.
43. L. M. Dorozhkin, V. V. Lazarev, G. M. Pleshkov et al., *Sov. J. Quantum Electron.* **13**, 707 (1983) [Л. М. Дорожкин, В. В. Лазарев, Г. М. Плешков и др., *Квант. электрон.* **10**, 1107 (1983)].
44. R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1978) [Р. Смит, *Полупроводники*, Мир, Москва (1982), 560 с.].

Pulsed Pyroelectric Effect in Hybrid Perovskites

*S. V. Yablonskii^a, V. V. Lazarev^a, V. A. Petukhov^b, M. V. Alampiev^c, A. A. Petrov^{d,e},
P. A. Ivlev^d, N. A. Belich^d, A. B. Tarasov^{d*}*

^a National Research Center “Kurchatov Institute”

119333, Moscow, Russia

^b P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

119991, Moscow, Russia

^c Scientific and Technological Center of Unique Instrumentation of the Russian Academy of Sciences

117342, Moscow, Russia

^d Faculty of Materials Science, Lomonosov Moscow State University

119992, Moscow, Russia

^e Faculty of Materials Science, Shenzhen MSU–BIT University

518172, Shenzhen, China

*E-mail: alexey.bor.tarasov@yandex.ru

Received April 14, 2026

Revised May 4, 2026

Accepted May 8, 2026

Abstract

This work presents the extension of the spectral sensitivity range of electromagnetic radiation detectors based on hybrid perovskites using the pyroelectric effect. The pyroelectric effect was detected in polycrystalline films of an achiral hybrid perovskite in the near-infrared spectral range. The primary and secondary contributions to the pyroelectric coefficient were experimentally separated on the basis of differences in their relaxation kinetics. It is shown that the magnitude of the total pyroelectric coefficient and the sign of the primary pyroelectric coefficient depend on the wettability at the crystal–substrate interface.

Keywords: pulsed pyroelectric effect, photoelectric effect, hybrid perovskite, pyroelectric contributions, wettability, relaxation kinetics

Funding. This work was supported by the state assignment of the NRC «Kurchatov Institute». The work of co-authors N. A. B., P. A. I., A. A. P. and A. B. T. was also supported by the state assignment of Lomonosov Moscow State University (topic No. 122040100043-1).

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflict of interest.

Authors’ contributions. The contributions of the authors are equal.