

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»
Физтех-школа физики и исследований им. Ландау
Кафедра нанооптики и спектроскопии

Направление подготовки / специальность: 03.04.01 Прикладные математика и физика
(магистратура)

Направленность (профиль) подготовки: Квантовая оптика и лазерная физика

**ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ
ПЕРОВСКИТОВ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$)**

(магистерская диссертация)

Студент:

Аникеева Василиса Евгеньевна



(подпись студента)

Научный руководитель:

Болдырев Кирилл Николаевич,
канд. физ.-мат. наук



(подпись научного руководителя)

Консультант (при наличии):

(подпись консультанта)

Москва 2020

Оглавление

Аннотация	3
Введение	5
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	9
1.1. Синтез и подготовка образцов	9
1.2. Измерения температурных зависимостей спектров отражения и спектров пропускания	12
1.3. Измерения температурных зависимостей спектров фотолюминесценции и спектров фотопроводимости	14
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ MAPbI_3 В ДАЛЬНЕМ ИК- И ТГц ДИАПАЗОНЕ ПО СПЕКТРАМ ОТРАЖЕНИЯ	16
2.1. Обзор литературы.....	16
2.2. Спектры отражения MAPbI_3 в ТГц и дальнем ИК-диапазоне	19
2.3. Моделирование спектров отражения MAPbI_3	25
2.4. Давыдовское расщепление молекулярных колебаний CH_3NH_3 в монокристалле MAPbI_3	29
ГЛАВА 3. ВНУТРЕННИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ КАТИОНА CH_3NH_3^+ В СПЕКТРАХ ПРОПУСКАНИЯ В СРЕДНЕМ И БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ .	31
3.1. Спектры поглощения монокристалла MAPbI_3	31
3.2. Спектры поглощения монокристалла MAPbBr_3	37
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ПО СПЕКТРАМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ПРОПУСКАНИЯ И ФОТОПРОВОДИМОСТИ MAPbX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$)	40
4.1. Спектры фотолюминесценции монокристалла MAPbI_3	40
4.2. Спектры фотопроводимости монокристалла MAPbI_3	42
4.3. Спектры пропускания монокристаллов MAPbI_3 и MAPbBr_3 вблизи края поглощения	47
Заключение.....	57
Апробация результатов исследования	59
Благодарности.....	61
Список литературы.....	62

Аннотация

Магистерская диссертация на тему «Оптические и фотоэлектронные свойства монокристаллов металлорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$)» содержит 72 страницы текста, 31 рисунок, 4 таблицы, 6 формул, 91 библиографический источник.

Ключевые слова: металлорганические перовскиты, оптическая спектроскопия, структурные фазовые переходы, фотопроводимость, монокристаллы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, солнечный элемент, фононы, спектры отражения в дальнем ИК-диапазоне, многофононные спектры пропускания.

Объектом исследования являются перспективные для фотовольтаики монокристаллы метиламмония йодида/бромиды свинца ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) размером от нескольких мм до 1 см, синтезированные из насыщенного раствора с понижением температуры.

Цель работы – исследование оптических и фотоэлектрических свойств монокристаллов MAPbX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$).

В данной работе проводились исследования температурных зависимостей (5 – 330 К) спектров пропускания и фотолюминесценции в видимом и инфракрасном (ИК) спектральных диапазонах, спектров отражения в дальнем ИК диапазоне. Также были исследованы спектры фотопроводимости в ближнем ИК диапазоне при температурах 295 – 344 К.

Полученные спектры позволили исследовать структурные фазовые переходы в монокристаллах перовскита, колебательно-вращательную структуру и особенности зонной структуры данных соединений. Были обнаружены крутильная мода молекулярного катиона (с энергией 306 см^{-1}) и нескольких низкочастотных мод, ранее не наблюдавшихся. Модовые

параметры Грюнайзена для самых сильных мод отрицательны, что указывает на их взаимодействие с мягкими модами. В многофононных спектрах наблюдались резкие особенности и гистерезис при фазовом переходе из тетрагональной в ромбическую фазу (~ 160 К). Более того, ярко выраженные спектральные изменения наблюдаются и при ~ 70 К, они коррелируют с переходом к туннельной динамике. Расщепление спектральной линии при этой температуре предположительно связано с туннельным расщеплением.

Определения и сокращения:

МОП – металлоорганические перовскиты;

ФЛ – фотолюминесценция;

ФП – фотопроводимость;

СЭ – солнечный элемент;

FIR – far IR (дальний ИК);

NIR – near IR (ближний ИК);

MIR – middle IR (средний ИК);

FWHM – ширина на полувысоте.

Введение

С недавнего времени гибридные металлорганические перовскиты привлекают внимание как новые и перспективные материалы для использования в солнечных элементах, лазерах, светодиодах и термоэлектрических устройствах [1-11]. Возрастающий интерес к данным соединениям обусловлен их оптическими и фотоэлектронными свойствами, такими как: перестраиваемые оптическая запрещенная зона и коэффициент поглощения [12], высокая эффективность фотолюминесценции [13], длительное время жизни носителей заряда, высокая подвижность носителей заряда, большая длина диффузии, [2,14,15], низкая теплопроводность [11,16], а также дешевизна и простота получения материала без использования редких элементов с помощью экономичных методов низкотемпературного синтеза. С первого упоминания фразы “perovskite solar cells” в 2009 году количество соответствующих публикаций увеличилось в 1000 раз за 10 лет. Рекордный КПД солнечных элементов (СЭ) на основе перовскитов превысил 20% [9]. Необходимо отметить, что мировая гонка за повышением КПД перовскитных СЭ не останавливается. В 2019 году Jangwon Seo из Корейского научно-исследовательского института химической технологии представил СЭ на основе перовскита с КПД 25,2% [17]. На сайте NREL (Национальная лаборатория возобновляемой энергии, США) представлена постоянно обновляемая диаграмма с наивысшей подтвержденной эффективностью преобразования энергии для ряда фотоэлектрических технологий с 1976 года по настоящее время (Рисунок 1) [18].

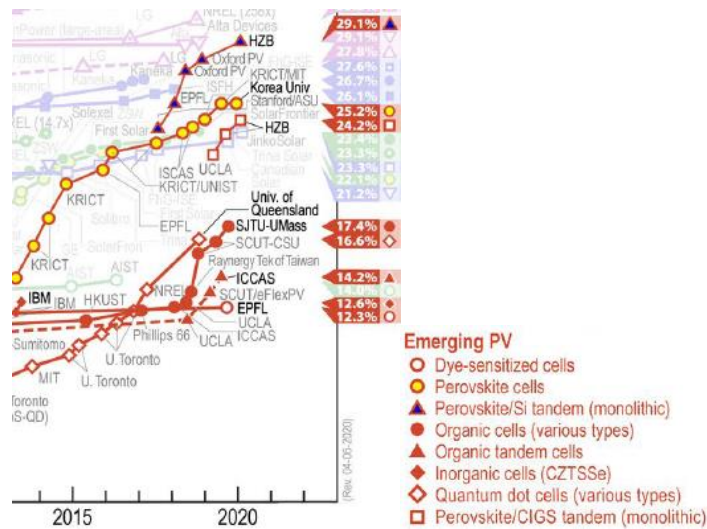


Рисунок 1. Рекордные значения КПД ячеечных СЭ на основе новых фотовольтаиков по данным NREL на май 2020 года [18].

Важное значение для коммерциализации имеют тандемные СЭ с галогенными перовскитами и кремнием, появившиеся в 2018 г. и обладающие наибольшим КПД среди всех СЭ на основе фотовольтаиков. Над ними работают две ведущие исследовательские группы Генри Дж. Снейта (Оксфордский университет) и Майкла Д. МакГи (Университет Колорадо, Боулдер, США). Под руководством профессора Снейта была организована компания Oxford PV, представившая в конце февраля 2018 года тандемный СЭ с КПД 28% (Рисунок 2) и провозгласившая в 2019 году планы о переходе на полное коммерческое производство перовскитных СЭ [19].

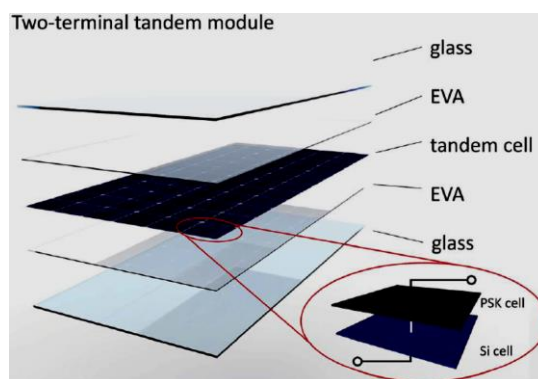


Рисунок 2. Структура тандемного солнечного элемента на основе перовскита и кремния [20].

В начале 2020 года была опубликована новость о разработке группой Стива Альбрехта и Бернда Станновски из Helmholtz-Zentrum Berlin

тандемного СЭ из полупроводниковых перовскита и кремния, который преобразует 29,15% падающего света в электрическую энергию [21]. Однако, несмотря на упомянутый выше интерес исследователей со всего мира к галогенным перовскитам, остаются вопросы о точных физических механизмах взаимодействия излучения с этим полупроводником. Кроме того, наличие органического катиона внутри неорганической решётки $Pb-I$ обуславливает уникальную колебательно-вращательную структуру $MAPbX_3$ ($X=I, Br$), которая также всё еще не до конца изучена.

Исследовательский вопрос/гипотеза: Особенности в спектрах пропускания в ИК диапазоне и в спектрах отражения в ТГц-диапазоне при низких температурах связаны с квазимолекулярными колебаниями катиона метил аммония. Низкотемпературный фазовый переход при 160 К обусловлен влиянием MA^+ на решётку $Pb-I$. Анализ измеренных спектров позволит значительно продвинуться в исследовании оптических свойств $MAPbX_3$ ($X=I, Br$) и позволит выработать рекомендации для применения этих материалов в разработке принципиально новых фотонных устройств, таких как генераторы/детекторы излучения терагерцового диапазона, модуляторы излучения и сверхбыстрые насыщающиеся поглотители.

Цели диссертационной работы. Исследование оптических и фотоэлектрических свойств монокристаллов $MAPbX_3$ ($X=I, Br$).

Задачи диссертационной работы. Для достижения поставленной цели было предложено решить следующие задачи:

1. Исследовать температурную зависимость спектров фотолюминесценции $MAPbI_3$ в видимом диапазоне;
2. Исследовать температурную зависимость спектров пропускания $MAPbI_3$ и $MAPbBr_3$ в видимом и ИК-диапазоне;

3. Исследовать температурную зависимость спектров отражения MAPbI_3 в ТГц-диапазоне;
4. Провести измерения фотопроводимости MAPbI_3 в широком температурном диапазоне 5 – 330 К;
5. Проанализировать полученные данные и выявить корреляцию с имеющимися результатами в литературных источниках.

Методы исследования: фурье-спектроскопия высокого разрешения: измерение спектров пропускания в инфракрасном и видимом диапазоне, фотолюминесценции в видимом и ближнем ИК-диапазоне, отражения в терагерцовом диапазоне в широком интервале температур от 5 до 330 К и фотопроводимости в видимом и ближнем ИК-диапазоне.

Научная и практическая значимость исследования: интерес к разработке элементов, использующих солнечное излучение в качестве источника энергии, обусловлен необходимостью создания высокоэффективных и недорогих альтернативных возобновляемых источников энергии для различных применений. В настоящее время, несмотря на ряд принципиальных ограничений, наиболее широко распространены солнечные элементы на основе кремния. Замещение кремния на перспективный и дешёвый в синтезе металлоорганический перовскит позволит сократить затраты на производство солнечных элементов, что создаст возможность для повсеместного использования солнечных батарей. Кроме того, подробный анализ оптических спектров позволит выявить природу особенностей данного материала, и, возможно, объяснит неразрешённые ранее вопросы относительно зонной структуры этого полупроводника.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Синтез и подготовка образцов

Монокристаллы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) были синтезированы в лаборатории физической химии поверхности полупроводников и систем полупроводник-диэлектрик под руководством к. х. н. Семеновой О.И. в Институте физики полупроводников им. А. В. Ржанова в Новосибирске.

Для синтеза порошка $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ были приготовлены два прекурсора: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) и PbI_2 . MAI готовили путем реакции раствора метиламмония (CH_3NH_2) и йодистоводородной кислоты (HI) в ледяной бане при непрерывном помешивании в течение 2 часов. Йодид свинца (PbI_2) был получен взаимодействием $\text{Pb}(\text{COOH})_2$ и HI. Для выращивания монокристаллов готовили насыщенный раствор порошка $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в HI. Для этого использовалась кривая растворимости, полученная ранее в [22]. 38 г порошка $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ растворяли в 100 мл стабилизированного 57%-го водного раствора HI (с 2 мл H_3PO_2 в качестве восстановителя) при 65°C при постоянном перемешивании в течение 24 часов с последующей фильтрацией. Небольшой кристалл $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ помещали в раствор в качестве затравки. Во время роста температуру раствора контролируемо снижали с 65 до 21°C с шагом $0,1^\circ\text{C}$ в час. Кристаллизация происходит в течение примерно 10 – 12 дней в закрытом реакционном объеме. В результате черные и блестящие монокристаллы с линейными размерами до 10 мм были успешно выращены на дне колбы. Кристаллы промывали диэтиловым эфиром и отжигали при 60°C в течение 1 часа для улучшения качества поверхности кристалла. Кристаллы, выращенные с восстановителем H_3PO_2 , стабильны на воздухе, что позволяет изучать оптические свойства этого полупроводникового материала без использования защитных покрытий. На рисунке 3 представлена фотография синтезированных кристаллов.



Рисунок 3. Фотография синтезированных кристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Синтез монокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ производился подобным образом с некоторыми изменениями. На первой стадии синтезировался прекурсор MABr путём добавления по-капельно маленькими порциями 28 мл 40%-го водного раствора метиламина (CH_3NH_2) в 44 мл HBr 48%-го водного раствора без предварительной стабилизации H_3PO_2 в отличие от образцов с йодом. Синтез протекает в течение 2 часов путём реакции при непрерывном перемешивании при 0°C . Далее из полученной реакционной смеси выпаривается осадок при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$ до желтоватого цвета, затем промывается ацетоном до получения белоснежных кристаллов. На второй стадии 28 г кристаллогидрата ацетата свинца растворяются в 78,5 мл 48%-ого водного раствора HBr для получения бромид свинца (PbBr_2). На финальной стадии в колбу с синтезированным PbBr_2 добавляется 18,45 г MABr , в результате выпадает оранжевый осадок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Из полученного порошка выращиваются монокристаллы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ аналогичным образом, как и монокристаллы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Фотография синтезированных бромных образцов представлена на рисунке 4.

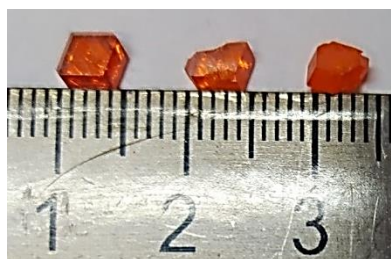


Рисунок 4. Фотография синтезированных кристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

Кроме того, при исследовании монокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ с помощью оптического микроскопа, в скрещенных поляризаторах, была

обнаружена коноскопическая картина (Рисунок 5). Такая картина характерна для одноосных кристаллов, оптическая ось которых перпендикулярна плоскости наблюдения. Это говорит о кристаллографической ориентации наибольшей плоскости монокристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, растущей в направлении тетрагональной оси 4-го порядка (C_4).



Рисунок 5. Фотография $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ между скрещенных поляризаторов оптического микроскопа. Отчетливо наблюдается коноскопический крест.

Исследование состава синтезированных кристаллов было подтверждено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На спектре РФЭС (Рисунок 6) представлены все элементы (углерод, азот, свинец и йод) кроме водорода, который данным методом не регистрируется. Из-за отсутствия химически сдвинутых компонент в спектрах линий составляющих элементов, присущих оксидным формам, можно утверждать, что кислород, в основном, входит в состав адсорбированных молекул воды на поверхности перовскита [22].

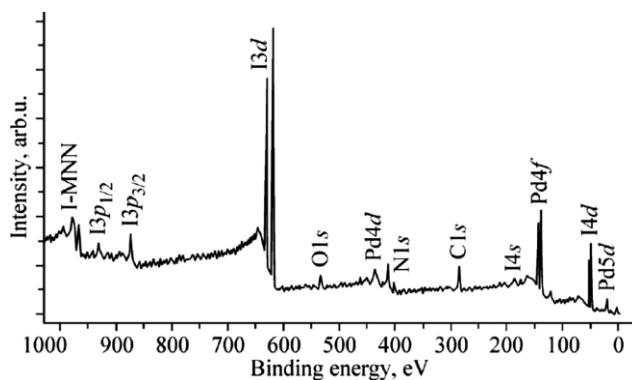


Рисунок 6. РФЭС-спектр поверхности монокристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [22].

Также методом дифракции рентгеновских лучей при комнатной температуре удалось определить пространственную группу синтезированных монокристаллов (I4/mcm) и параметры решётки: $a = 8.8776(7) \text{ \AA}$, $b = 8.8776(7) \text{ \AA}$, $c = 12.6702(8) \text{ \AA}$, $V = 998.56(17) \text{ \AA}^3$ [23]. На рисунке 7 приведена картина дифракции рентгеновских лучей монокристалла перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Полученные кристаллографические параметры подтверждают образование тетрагонального $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, что хорошо согласуется с данными CCDC (The Cambridge Crystallographic Data), приведёнными в [24].

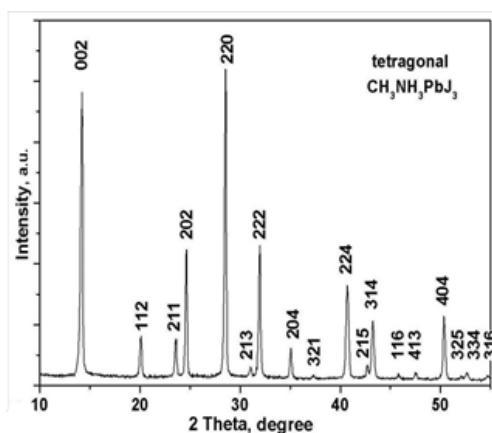


Рисунок 7. Картина дифракции рентгеновских лучей монокристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [23].

1.2. Измерения температурных зависимостей спектров отражения и спектров пропускания

Для оптических измерений монокристаллы MAPbI_3 и MAPbBr_3 толщиной 1,4 мм фиксировали на медной подложке с использованием серебряной пасты. Подложка прижималась к холодному пальцу криостата замкнутого цикла Cryotech ST 403 так, чтобы естественная грань кристалла (100) была направлена перпендикулярно падающему свету (Рисунок 8).



Рисунок 8. Фотография с образцом на подложке на медном пальце криостата.

Температура медного пальца варьировалась от 5 до 350 К. Запись спектров производилась с помощью фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker 125HR.

Спектры отражения регистрировались с помощью гелиево-охлаждаемого болометра в дальнем инфракрасном диапазоне при падении света, близком к нормальному, в диапазоне частот $12 - 600 \text{ см}^{-1}$ ($0,35 - 20 \text{ ТГц}$) при разрешении $0,3 \text{ см}^{-1}$; в качестве референтного образца было использовано золотое зеркало.

Для измерения спектров пропускания в среднем и ближнем инфракрасном диапазоне ($1750 - 12000 \text{ см}^{-1}$) был использован InSb-детектор, охлаждаемый жидким азотом. Спектры пропускания были измерены с различным разрешением от $0,2$ до 2 см^{-1} для более корректного воспроизведения деталей спектра.

Для измерения спектров пропускания вблизи края поглощения был использован Si-детектор ($8500 - 20000 \text{ см}^{-1}$). Спектры были зарегистрированы с разрешением 2 см^{-1} .

1.3. Измерения температурных зависимостей спектров фотолюминесценции и спектров фотопроводимости

Температурная зависимость спектров фотолюминесценции в диапазоне от 11500 до 20000 см⁻¹ исследовалась с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR, оснащенного оптическим гелиевым криостатом замкнутого цикла Cryomech ST 403. Исследования проводились в интервале температур 5 – 330 К. Для возбуждения фотолюминесценции были использованы несколько диодных и твердотельных лазеров непрерывного излучения с длинами волн 365, 405, 445, 450, 462, 520, 525 нм и выходной мощностью 100–500 мВт.

Исследования фотопроводимости в широком температурном диапазоне проводились также с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR. Перед помещением на медный палец гелиевого криостата замкнутого цикла Cryomech ST 403 образец фиксировался серебряной пастой на медной подложке следующим образом: контакты из медной проволоки были приклеены серебряной пастой с двух сторон кристалла, чтобы проволоки не соединялись между собой.

Далее контакты с образца были выведены на высокочувствительный самодельный предусилитель, после чего сигнал подавался на малошумящий усилитель напряжения «Stanford Research Systems» SR560 для дополнительного усиления и фильтрации, а затем на вход аналого-цифрового преобразователя (АЦП) регистрирующей системы фурье-спектрометра. Схема приведена на рисунке 9.

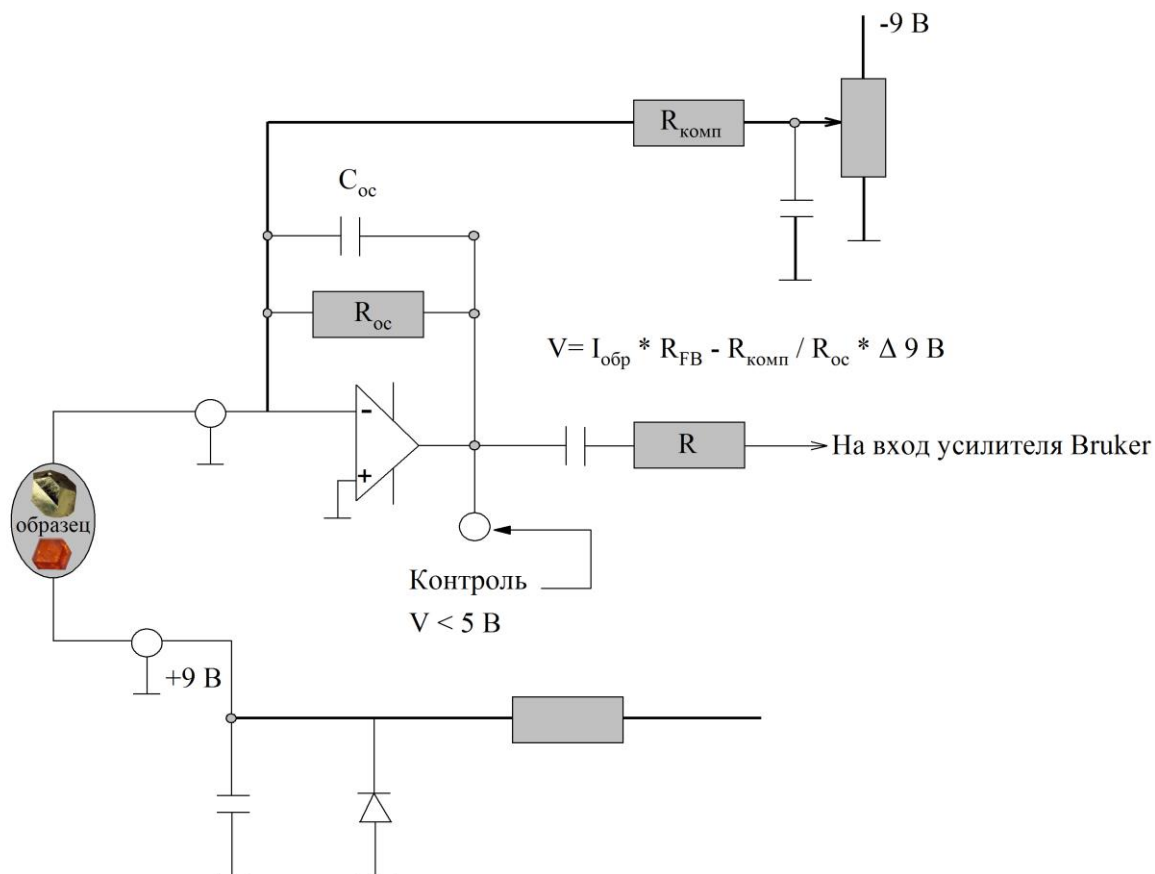


Рисунок 9. Схема эксперимента по исследованию фотопроводимости.

Таким образом, роль фотоприёмника выполнял монокристалл $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. В данном эксперименте регистрировалось изменение фототока через образец, возникающего при возбуждении носителей заряда модулированным интерферометром светом. Это позволяло регистрировать весь спектр одновременно. В качестве источника света использовался глобар (поликристаллическая трубка из карбида кремния, разогретая до температуры $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$).

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ МАРbI₃ В ДАЛЬНЕМ ИК- И ТГц ДИАПАЗОНЕ ПО СПЕКТРАМ ОТРАЖЕНИЯ

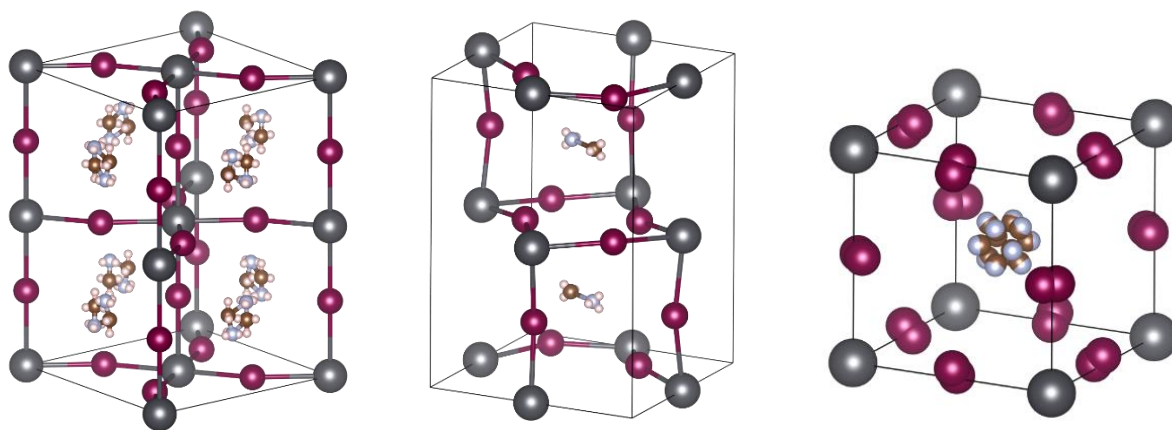
2.1. Обзор литературы

Многие из вышеописанных во введении функциональных свойств МОП тесно связаны с особенностями фононного спектра и электрон-фононного взаимодействия. Релаксация горячих носителей, подвижность носителей и время рассеяния носителей заряда связаны с электрон-фононным взаимодействием [25 – 27]. В частности, в перовскитах галогенида свинца носители заряда взаимодействуют с низкоэнергетическими фононами, связанными с подрешеткой галогенида свинца [25]. Это взаимодействие также объясняет высокую устойчивость к дефектам в отношении электронно-дырочной рекомбинации [28]. Сверхнизкая теплопроводность объясняется малыми групповыми скоростями из-за сверхмягких акустических мод и коротких времен жизни фононов, возникающих в результате сильного акустооптического взаимодействия [29]. Сверхбыстрый ориентационный беспорядок молекулярных диполей действует как дополнительный источник рассеяния для оптических фононов, так же, как и для носителей заряда [30].

Перовскит метиламмония йодид свинца $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) является наиболее изученным материалом среди гибридных галогенных перовскитов. Фононный спектр монокристаллов и, по большей части, тонких пленок MAPbI_3 был исследован с помощью комбинационного рассеяния [31 – 34], поглощения в инфракрасном (ИК) диапазоне [35 – 38], отражения (в области 25 – 350 [38] и 700 – 3500 [36] cm^{-1} при комнатной температуре), терагерцовой спектроскопии с временным разрешением [33, 39] и экспериментов по рассеянию нейтронов [30, 40, 41], в дополнение к расчетам по теории функционала плотности (DFT) [32, 33, 37, 41 – 43]. В работе представлены ранее не исследованные спектры отражения MAPbI_3 в терагерцовом и дальнем

ИК-диапазоне с высоким разрешением ($0,2 \text{ см}^{-1}$) и спектры пропускания крупных монокристаллов MAPbI_3 в среднем и ближнем ИК-диапазоне в широком диапазоне температур ($5 - 350 \text{ К}$), измеренные с целью получения информации о низкочастотных фононах и многофононных возбуждениях решетки. Упомянутые низкочастотные фононы не удавалось определить ранее использованными экспериментальными методами или/и исследуемыми ранее образцами (тонкоплёночные перовскиты, кристаллы плохого качества или маленького размера). Найдено несколько низкочастотных возбуждений, о которых прежде не сообщалось, и приведена их интерпретация. Используя литературные данные о температурной зависимости расширения решетки и наши данные о температурной зависимости частот фононов, были рассчитаны модовые параметры Грюнайзена для наиболее сильных низкочастотных мод. Анализ температурной зависимости поведения многофононного спектра позволяет выявить изменения в динамике молекулярного катиона CH_3NH_3^+ , что важно для интерпретации физических свойств MAPbI_3 .

В кристаллах гибридных органо-неорганических перовскитов метиламмония иодида свинца органические молекулярные соединения CH_3NH_3^+ находятся в углах кубической ячейки, обрамляющей неорганический каркас из октаэдров PbI_6 [44, 45]. В зависимости от температуры существуют три структурные фазы MAPbI_3 , а именно кубическая (при температурах $T > T_1 = 327 \text{ К}$, пространственная группа $Pm-3m$, $Z = 1$) (Рисунок 10 (в)), тетрагональная ($T_2 = 165 \text{ К} < T < T_1 = 327 \text{ К}$, пространственная группа $I4/mcm$, $Z = 4$) (Рисунок 10 (б)) и ромбическая ($T < T_2 = 165 \text{ К}$, пространственная группа $Pnma$, $Z = 4$) (Рисунок 10 (а)) [44, 45].



(a)

(б)

(в)

Рисунок 10. Структурные фазы MAPbI_3 : а) ромбическая; б) тетрагональная; в) кубическая.

Во всех трех фазах основные колебательные моды соединения находятся в трех хорошо разделенных частотных областях: колебания подрешётки PbI_3 , состоящей из тяжелых атомов, и трансляционные/либрационные моды катиона MA распределены между ~ 15 и 100 см^{-1} ($0,45 - 3 \text{ ТГц}$); маятниковые моды CH_3NH_3 , валентные $\text{C} - \text{N}$ и изгибные колебания CH_3 и NH_3 занимают спектральный интервал $900 - 1600 \text{ см}^{-1}$, в то время как частоты валентных колебательных мод $\text{C} - \text{H}$ и $\text{N} - \text{H}$ находятся в диапазоне от 3000 до 3200 см^{-1} [32 – 37].

В предыдущих работах низкочастотный диапазон ($0,5 - 3 \text{ ТГц}$ или $17 - 100 \text{ см}^{-1}$) изучался с помощью ТГц-спектроскопии с временным разрешением на тонких пленках в температурном диапазоне от 20 до 300 К [39] и при двух температурах 10 и 300 К [37]. Кроме того, частотный диапазон $0,5 - 5 \text{ ТГц}$ изучался на кристаллических порошках, смешанных с политетрафторэтиленом и спрессованных в таблетки, при температурах $80 - 370 \text{ К}$ [33]. Спектр пропускания тонкой пленки и спектр отражения монокристалла MAPbI_3 были зарегистрированы при комнатной температуре в спектральном диапазоне $25 - 350 \text{ см}^{-1}$ с использованием фурье-спектрометра с разрешением 4 см^{-1} [38]. В этих исследованиях были определены две полосы примерно на частотах 30 и 60 см^{-1} , сохраняющиеся вплоть до 370 К . Они

относятся к ТО-фононам, причём первая связана в основном с маятниковым колебанием Pb-I-Pb, а вторая полоса, согласно расчетам DFT, объясняется валентными колебаниями Pb-I [32, 37, 38]. Также в работе [38] было зарегистрировано ТО-ЛО-расщепление на частоте 70 см^{-1} при 300 К для сильной FIR-моды (при $\omega_{\text{ТО}} \approx 60 \text{ см}^{-1}$). Дополнительные колебательные линии были обнаружены в низкотемпературных спектрах (10 – 20 К) при 22, 47 [37, 39], 17 и 35 см^{-1} [37]. Однако фононы с частотами от ~ 60 до $\sim 140 \text{ см}^{-1}$, попадающие в ТО – LO интервал сильного фонона (в частности, моды вращения катионов MA, расположенные на частотах $127 - 129 \text{ см}^{-1}$ согласно расчетам [37]), не были обнаружены в этих спектрах.

2.2. Спектры отражения MAPbI_3 в ТГц и дальнем ИК-диапазоне

В данной главе мы опишем измерения спектров отражения при падении луча света, близком к нормальному, на монокристалл MAPbI_3 в диапазоне частот $15 - 600 \text{ см}^{-1}$ при температурах от 5 до 350 К. На рисунке 11 показана карта спектральной интенсивности, где по оси X отложены волновые числа, а по оси Y – температура, и спектры при температурах 170, 100 и 5 К. В кубической и тетрагональной фазах ($T > 160 \text{ К}$) наблюдаются две моды в соответствии с предыдущими результатами [37– 39].

При температуре фазового перехода от тетрагональной к ромбической фазе частоты этих мод резко смещаются и появляются несколько новых мод. Шесть низкочастотных мод ранее наблюдались в спектрах пропускания тонких пленок [37]. Кроме того, мы наблюдаем появление очень богатой структуры, наложенной на широкий пик отражения, присутствующий также при высоких температурах. Эта структура становится заметно более богатой (с сильным сужением линий) при дальнейшем снижении температуры (Рисунок 11, б).

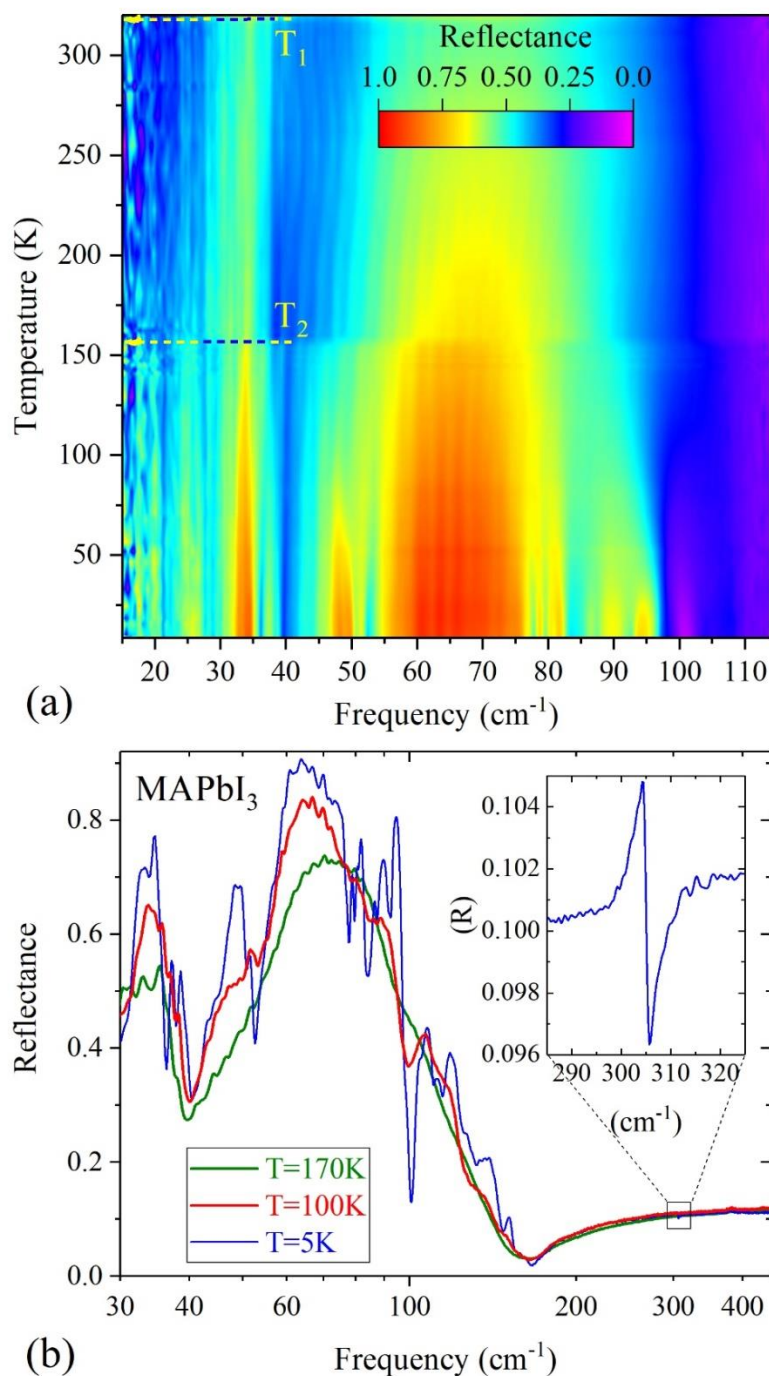


Рисунок 11. Спектры отражения монокристалла MAPbI₃ (а) представленные в виде карты интенсивностей и (б) при нескольких выбранных температурах. Горизонтальные стрелки показывают структурные фазовые переходы.

Необходимо отметить, что в примитивной ячейке кубической фазы содержится одна формульная единица, приводящая к появлению 36 фононных мод. В то же время примитивная ячейка, как в тетрагональной, так и в

ромбической фазе, увеличивается в четыре раза по сравнению с кубической, обеспечивая $36 \times 4 = 144$ моды. Хотя обе низкотемпературные фазы имеют одинаковое количество фононных мод, большинство новых колебательных мод наблюдается только в ромбической фазе ниже $T_2 = 160$ К или даже ниже ~ 70 К. Это можно объяснить двумя причинами. Во-первых, понижение симметрии в ромбической фазе приводит к росту интенсивности ИК-активных мод, что подтверждается расчетами [32]. Во-вторых, замедление вращательной динамики при понижении температуры приводит к сужению фононных линий как будет показано далее.

Моделирование спектров отражения было проведено с использованием модели Друде-Лоренца для диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$ и программного обеспечения RefFIT [46], которое позволило определить параметры фононов. Более подробное описание метода моделирования приведено в разделе ниже «2.3. Моделирование спектров отражения MAPbI_3 ». При комнатной температуре продольные частоты (LO) и фононный вклад в статическую диэлектрическую проницаемость составляют $\omega_{TO1} = 35 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{LO1} = 39 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{TO2} = 65 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{LO2} = 131 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_\infty = 5,0$, $\epsilon_0 = 28,0$, где ω_{TOi} и ω_{LOi} ($i = 1, 2$) – частоты поперечной (TO) и продольной (LO) фононных мод, ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, включающая электронный вклад, а $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ – ионный вклад. Эти значения хорошо согласованы со значениями $\omega_{TO1} = 32 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{LO1} = 40 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{TO2} = 63 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{LO2} = 133 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_\infty = 5,0$, $\epsilon_0 = 33,5$, опубликованными в работе [38], где был получен спектр пропускания при комнатной температуре тонкой плёнки MAPbI_3 на подложке из кремния при нормальном и наклонном падении. Полученный в [38] спектр был использован для определения параметров полярона и LO-фононного рассеяния, ограниченного подвижностью носителей заряда.

Параметры мод, наблюдаемые в спектрах отражения монокристалла MAPbI_3 при 5 К, указаны в таблице 1 совместно с ориентировочной интерпретацией (принадлежностью тем или иным колебаниям/вращениям),

основанной на расчетах [32, 37, 41]. Следует отметить, что группа NH_3^+ из CH_3NH_3^+ связана с неорганическим каркасом PbI_3^- через связи Н – I, поэтому даже в модах с самой низкой частотой все еще присутствуют значительные движения CH_3NH_3^+ смешанного вращательно-поступательного характера [41]. Это отлично проиллюстрировано в таблице S3 дополнительной информации к работе [41], где продемонстрированы нормальные моды. Для фононов, отмеченных звездочкой, LO-частоты ниже, чем их TO-частоты. В работе [47] эти фононы определены как «инвертированные фононы». В данном случае слабые фононы попадают в TO-LO интервал сильного фонона и проявляются как провалы в полосе остаточных лучей сильного фонона [47 – 49]. Такие фононы невозможно обнаружить в спектрах пропускания.

Таблица 1. ω_{TO} и ω_{LO} частоты поперечной (TO) и продольной (LO) оптических мод, наблюдаемые в дальнем ИК-спектре MAPbI_3 при 5 К; $\epsilon_\infty = 4,9$, $\epsilon_0 = 27,5$. В последнем столбце указаны только преобладающие движения. Взято из [41].

№	ω_{TO} (cm^{-1}), приведённые в статье [37] при 10 К	Данные, полученные в ходе эксперимента при 5 К		Предполагаемое колебание/вращение
		ω_{TO} (cm^{-1})	ω_{LO} (cm^{-1})	
1	17	18,0	20,9	Поворот октаэдра PbI_6
2	22	25,2	27,4	Поворот октаэдра PbI_6
3	30	33,5	35,9	Маятниковое колебание Pb – I – Pb
4	35	37,5	39,3	Маятниковое колебание Pb – I – Pb
5	47	48,6	50,6	Деформационное колебание Pb – I – Pb
6		51,3	52,1	Маятниковая/скручивающая деформация PbI_6

7	59	57,0	98,9	Валентное колебание Pb – I – Pb
8		78,2*	77,5	Деформационное колебание Pb – I – Pb
9		80,1*	79,7	Деформационное колебание Pb – I – Pb, либрации CH ₃ NH ₃ ⁺
10		85,0*	83,7	Деформационное колебание Pb – I – Pb, либрации CH ₃ NH ₃ ⁺
11		88,0*	87,4	Смещение CH ₃ NH ₃ ⁺
12		92,3*	91,1	Смещение CH ₃ NH ₃ ⁺
13		103,0	105,2	Смещение/либрации CH ₃ NH ₃ ⁺
14		106,4	110,2	Смещение/либрации CH ₃ NH ₃ ⁺
15		111,3	113,9	Смещение/либрации CH ₃ NH ₃ ⁺
16		116,0	126,3	Поворот CH ₃ NH ₃ ⁺ вокруг оси C – N
17		133,0	144,9	Смещение/либрации CH ₃ NH ₃ ⁺
18		150,3	152,7	Смещение/либрации CH ₃ NH ₃ ⁺
19		305,06	305,12	Крутильное колебание CH ₃ NH ₃ ⁺

* – инвертированные фононы

Очень слабая, отдельная от остальных мода при 305 см⁻¹ (вставка на рисунке 11, б), может быть связана с торсионными колебаниями CH₃NH₃⁺. Это низкочастотное колебание молекулярного катиона, происходящее из симметрии *A*₂ внутренней моды свободной молекулы CH₃NH₃ (характеризующейся группой точечной симметрии C_{3v} [37]), ранее не наблюдалось в оптических спектрах MAPbI₃. С помощью расчетов *ab initio* DFT была вычислена торсионная мода при 317 см⁻¹ для кубической фазы с ИК-активностью 7,6 × 10⁻⁴ (D / Å)²/а.е.м. [32]. Эта мода распадается на квадруплет Давыдова [50, 51], т.е. четыре близко расположенные моды с частотами около 306 и 370 см⁻¹ в тетрагональной и ромбической фазах соответственно. Расщепление Давыдова (фактор-групповое расщепление) происходит в результате взаимодействия между четырьмя молекулярными катионами CH₃NH₃⁺ в примитивных ячейках как тетрагональной, так и ромбической фаз,

которые в четыре раза крупнее примитивной ячейки кубической фазы. В ромбической фазе внутренняя мода симметрии A_2 свободной молекулы CH_3NH_3 расщепляется на квадруплет $B_{1g} + B_{3g} + A_u + B_{2u}$, в котором только мода B_{2u} является ИК-активной (подробности описаны в разделе ниже «2.4 Давыдовское расщепление молекулярных колебаний CH_3NH_3 в монокристалле MgPbI_3 »). ИК-активность данной моды была вычислена как $1,2 \times 10^{-2} (\text{D} / \text{Å})^2/\text{a. e. m.}$ по расчётам авторов работы [32]. Есть предположение, что рассчитанный широкий сдвиг торсионной моды при переходе к ромбической фазе завышен. Интерпретация, предлагаемая в данной работе, подтверждается результатами, полученными в работе [41] по рассеянию нейтронов.

Затем, используя модовые параметры Грюнайзена g_i , входящие в соотношение [52]:

$$\frac{\Delta\omega_{0i}}{\omega_{0i}} = -g_i \frac{\Delta V}{V}, \quad (1)$$

были охарактеризованы частотные сдвиги моды $\Delta\omega_{0i}$ в квазигармоническом приближении, связанные с изменением объема ΔV кристалла.

В таблице 2 приведены результаты. Абсолютные значения g_i схожи со значениями для неорганических кристаллов, например, $|g_i| = 0,15 - 1,2$ для кварца [52], 0,98 для алмазной фазы Si [53], 0,13–1,46 для материала клатрата клеточного типа $\text{Na}_1\text{Si}_{136}$ [54]. Отрицательный знак у g_i можно объяснить взаимодействием с мягкой модой. Связь сверхмягких акустических мод и сильной акустооптической моды недавно были обнаружены в экспериментах по неупругому рассеянию рентгеновских лучей высокого разрешения в MgPbI_3 [29].

Таблица 2. Модовые параметры Грюнайзена g_1 и g_2 для фононных мод 1 и 2 с ω_1 около 30 см^{-1} и ω_2 около 60 см^{-1} . Относительное изменение объема $\Delta V/V$ было рассчитано с использованием значений измеренных температурно-зависимых постоянных решетки монокристалла MAPbI_3 [45].

	$\frac{\Delta V}{V}$	$\frac{\Delta\omega_1}{\omega_1}$	$\frac{\Delta\omega_2}{\omega_2}$	g_1	g_2
Тетрагональная фаза 300 – 170 К	0,0139	0,033	0,022	-2,40	-1,58
Ромбическая фаза 150 – 15 К	0,0148	0	0,036	0	-2,43

2.3. Моделирование спектров отражения MAPbI_3

Для определения параметров фононов было выполнено моделирование зарегистрированных спектров отражения монокристалла MAPbI_3 с использованием программного обеспечения RefFIT [55]. Спектры были аппроксимированы методом наименьших квадратов, а расчёты проводились согласно уравнению:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (2)$$

где $R(\omega)$ – коэффициент отражения, $\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость, представленная в виде суммы независимых затухающих осцилляторов (модель Друде-Лоренца) в виде:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^N \frac{\omega_{0i}^2 f_i}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_i}. \quad (3)$$

В формуле (3) N – общее число осцилляторов, ω_i , f_i , и γ_i – поперечная оптическая частота (ТО), сила осциллятора и постоянная затухания i -го осциллятора, соответственно, а ϵ_∞ – диэлектрическая проницаемость при высоких частотах (необходимо отметить, что она содержит электронный вклад). Продольные частоты ω_{LO} были определены как максимумы функции потерь $Im[-1/\epsilon(\omega)]$ [55].

На рисунках 12 и 13 представлены экспериментальные спектры отражения монокристалла $MARbI_3$ в тетрагональной (при 300 К) и ромбической (при 5 К) фазах и соответствующие смоделированные спектры.

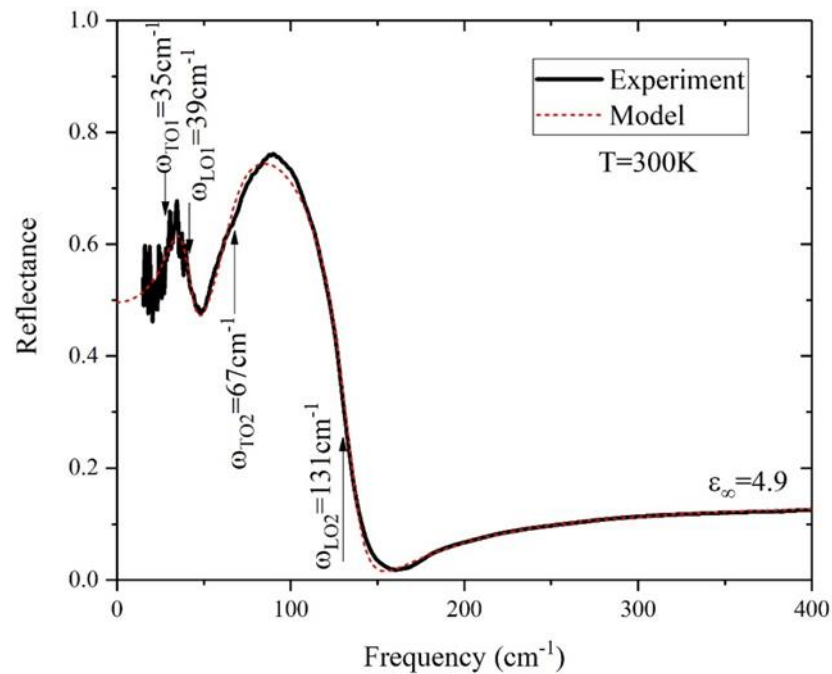


Рисунок 11. Спектр отражения при комнатной температуре монокристалла $MARbI_3$ (черная кривая) и результат моделирования спектров по уравнениям (2) и (3) при используемых параметрах: $\epsilon_\infty = 4,9$, $\omega_{01} \equiv \omega_{TO1} = 35,3 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_1 = 6,8 \text{ см}^{-1}$, $f_1 = 9,6$; $\omega_{02} \equiv \omega_{TO2} = 66,8 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_2 = 20,1 \text{ см}^{-1}$, $f_2 = 18,5$ (красная кривая).

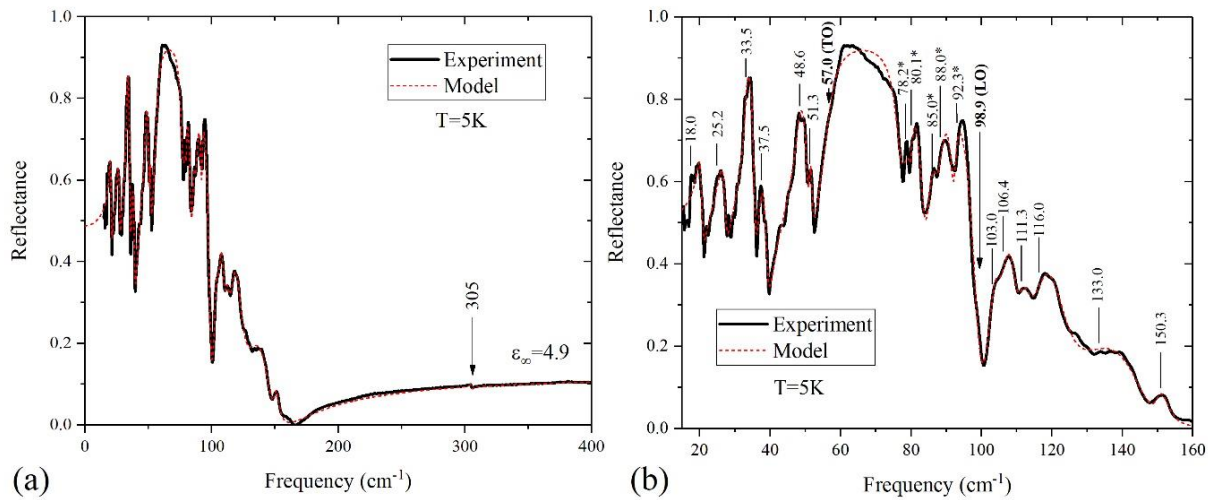


Рисунок 12. Спектр отражения монокристалла MAPbI_3 при температуре 5 К (черная кривая) в частотном диапазоне (а) 15 – 400 см^{-1} , (б) 15 – 160 см^{-1} и результат моделирования по уравнениям (2) и (3) при использовании параметров из Таблицы 4 (красная кривая). Указаны частоты фононов, определённые из результатов моделирования.

Такие параметры как ω_{TO} частоты, константы затухания γ , силы осцилляторов поперечных оптических мод и ω_{LO} частоты продольных оптических мод, полученные в результате моделирования FIR-спектров MAPbI_3 при 300 К и 5 К приведены в таблицах 3 и 4 соответственно.

Таблица 3. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_{∞} , частоты $\omega_{\text{TO}i} \equiv \omega_{\text{O}i}$, константы затухания γ_i и силы осцилляторов f_i поперечных оптических мод, найденные из моделирования FIR-спектра отражения MAPbI_3 при 300 К, и $\omega_{\text{LO}i}$ частоты продольных оптических мод найдены как максимумы функции потерь $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$. Значение ϵ_0 было определено из выражения (3) с заданным $\omega = 0$.

i	$\omega_{\text{TO}i}$ (см^{-1})	$\omega_{\text{LO}i}$ (см^{-1})	γ_i (см^{-1})	f_i	
1	35,3	39,4	6,8	9,6	Данная работа, 300 К. $\epsilon_{\infty} = 4,9$ $\epsilon_0 = \epsilon_{\infty} + f_1 + f_2 = 33,0$
2	66,8	131	20,1	18,5	

1	32	40	9		Параметры из работы [56], 300 К. $\varepsilon_\infty = 5,0; \varepsilon_0 = 33,5$
2	63	133	20		

Таблица 4. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ε_∞ , частоты $\omega_{TOi} \equiv \omega_{0i}$, константы затухания γ_i и силы осцилляторов f_i поперечных оптических мод, найденные из моделирования FIR-спектра отражения $MAPbI_3$ при 5 К, и ω_{LOi} частоты продольных оптических мод найдены как максимумы функции потерь $Im[-1/\varepsilon(\omega)]$. Значение ε_0 было определено из выражения (3) с заданным $\omega = 0$.

№ (i)	ω_{TO} (см ⁻¹), приведённые в статье [57], при 10 К	Данные, полученные в ходе эксперимента при 5 К $\varepsilon_\infty = 4,9; \varepsilon_0 = 31,4$			
		ω_{TO} (см ⁻¹)	ω_{LO} (см ⁻¹)	γ (см ⁻¹)	f
1	17	18,0	20,9	1,4	3,66
2	22	25,2	27,4	2,0	3,38
3	30	33,5	35,9	0,9	5,70
4	35	37,5	39,3	2,1	1,44
5	47	48,6	50,6	2,0	4,65
6		51,3	52,1	0,7	0,27
7	59	57,0	98,9	3,6	7,23
8		78,2*	77,5	4,4	-0,19
9		80,1*	79,7	1,2	-0,03
10		85,0*	83,7	3,2	-0,15
11		88,0*	87,4	3,5	-0,1
12		92,3*	91,9	1,8	-0,03
13		103,0	105,2	3,8	0,13
14		106,4	110,2	4,6	0,10
15		111,3	113,9	3,9	0,04

16		116,0	126,3	8,7	0,14
17		133,0	144,9	24,8	0,29
18		150,3	152,7	4,0	0,01
19		305,06	305,12	1,2	0,001

* – инвертированные фононы с отрицательными силами осциллятора [58, 59]

2.4. Давыдовское расщепление молекулярных колебаний CH_3NH_3 в монокристалле MAPbI_3

Чтобы выяснить, как движения свободной молекулы CH_3NH_3^+ (описываемой точечной группой симметрии $3m$) превращаются в собственные моды монокристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (пространственная группа $R\bar{3}m$, фактор-группа mmm), был проведён теоретико-групповой корреляционный анализ [60]. Свободная молекула CH_3NH_3^+ с ее 8 атомами имеет $3 \times 8 = 24$ степени свободы, которые включают 3 перемещения, 3 вращения и 18 внутренних колебаний. Теоретико-групповой анализ позволяет выявить следующие нормальные моды свободной молекулы:

$$\Gamma_{\text{vibr}} = A_2 + 5A_1 + 6E,$$

$$\Gamma_{\text{tr}} = A_1 + E,$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + E,$$

где Γ_{vibr} , Γ_{tr} и Γ_{rot} относятся к колебательной, поступательной и вращательной степеням свободы соответственно, а A_1 , A_2 и E являются неприводимыми представлениями точечной группы $3m$. E моды являются дважды вырожденными.

Таким образом, можно построить корреляционную таблицу (Рисунок 14) [60]. В данной таблице все представления точечной группы $3m$ перечислены для иона метиламмония (MA). Ион занимает позицию m в

кристалле MgPbI_3 . Эффект понижения симметрии определяется путем формирования корреляции между представлениями $3m$ и m . Затем, при соотнесении представлений симметрии позиции иона с представлениями элементарной ячейки, учитывается эффект наличия нескольких ионов внутри элементарной ячейки, взаимодействующих друг с другом. Объясняя переход от молекулярной моды заданной симметрии к симметрии кристалла, можно выделить следующие Давыдовские мультиплеты:

$$A_1 \rightarrow A_g + B_{2g} + B_{1u} + B_{3u},$$

$$A_2 \rightarrow B_{1g} + B_{3g} + A_u + B_{2u},$$

$$E \rightarrow A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} + A_u + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}.$$

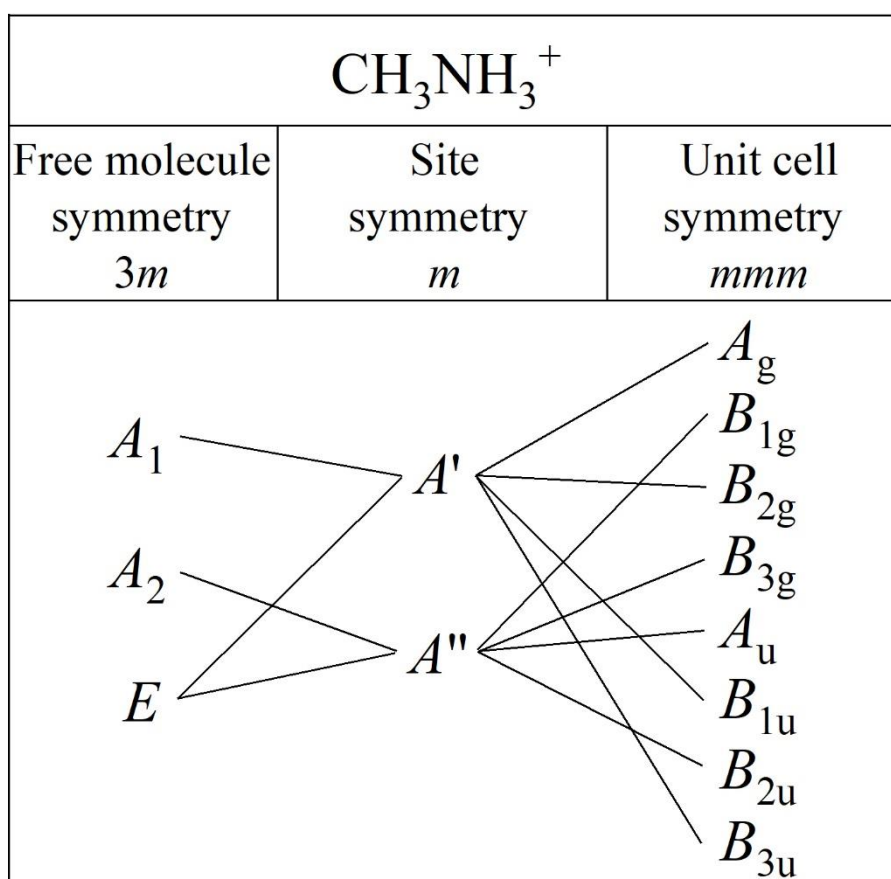


Рисунок 14. Корреляционная таблица.

ГЛАВА 3. ВНУТРЕННИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ КАТИОНА CH_3NH_3^+ В СПЕКТРАХ ПРОПУСКАНИЯ В СРЕДНЕМ И БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ

3.1. Спектры поглощения монокристалла MAPbI_3

Для более глубокого понимания колебательных свойств MAPbI_3 в данной работе было предложено провести измерения многофононных спектров. В ранних работах [36, 37], где были исследованы спектры пропускания тонких плёнок MAPbI_3 , наблюдались пять очень слабых линий с частотами 1842, 2380, 2489, 2712 и 2823 см^{-1} , которые были идентифицированы как ангармонически связанные комбинации основных мод [36]. Других комбинационных мод не было обнаружено, несмотря на то, что был исследован частотный диапазон до 7000 см^{-1} [36]. Стоит отметить, что широкая полоса поглощения большого полярона попадает в среднюю ИК-область спектра [61], в связи с этим важна информация о других возбуждениях, присутствующих в этом диапазоне энергий. Главным преимуществом наших экспериментов для исследования многофононных возбуждений является использование крупного качественного монокристалла. Многофононные возбуждения невозможно наблюдать в спектрах отражения из-за малых сил осциллятора, поэтому в данной работе были измерены спектры поглощения монокристалла MAPbI_3 толщиной 1,4 мм в спектральном диапазоне 1750 – 12000 см^{-1} . На рисунке 15 представлены спектры при 300 и 5 К и карты интенсивности для нескольких частотных областей, где по оси X отложены волновые числа, а по Y – температура.

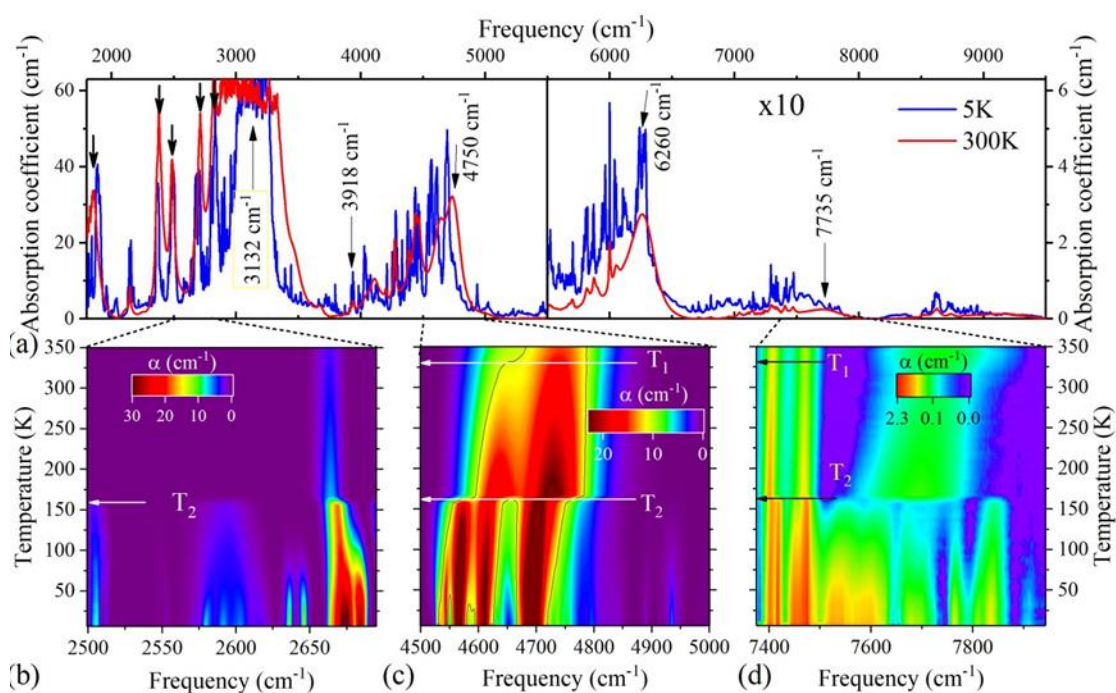


Рисунок 15. Спектры поглощения монокристалла MAPbI_3 (a) при температурах 300 и 5 K (жирными стрелками отмечены двухфононные линии, наблюдаемые в спектрах тонких пленок MAPbI_3 [36, 37], тонкими стрелками обозначены линии, обсуждаемые в тексте); (b, c, d) представлены в виде карт интенсивности на частотно-температурных осях для выбранных частотных областей. В (b) вычтен вклад сильной полосы около 3000 cm^{-1} . Температуры T_1 и T_2 структурных фазовых переходов отмечены горизонтальными стрелками.

Интенсивная полоса в спектре в области 3000 cm^{-1} формируется высокочастотными валентными колебаниями CH_3 и NH_3 молекулярного катиона CH_3NH_3^+ [36, 37, 41]. Наблюдаемые ранее двухфононные линии 1842 , 2380 , 2489 , 2712 и 2823 cm^{-1} в спектрах тонких пленок [36, 37] выделены жирными стрелками на рисунке 15 (a). Указанные линии оказались перенасыщены в спектре кристалла толщиной $1,4 \text{ mm}$. Кроме того, наблюдается большое количество узких линий во всем спектральном диапазоне до $\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$. Несомненно, это собственные моды MAPbI_3 , которые либо демонстрируют явные особенности при температуре $T_2 \approx 160 \text{ K}$ фазового перехода от тетрагональной к орторомбической структуре, либо

появляются впервые при этой температуре. Высокотемпературный фазовый переход из кубической в тетрагональную фазу при $T_1 \approx 330$ К не так явно наблюдается в спектрах, однако при этой температуре появляется несколько новых линий (например, линия 4642 см^{-1} на Рисунке 15 (с)).

Во многих случаях наблюдаемые линии могут быть однозначно отнесены к комбинационным частотам основных мод. Например, линия с частотой 2665 см^{-1} при комнатной температуре (Рисунок 15 (b)) представляет собой комбинацию ν_{11} маятниковой колебательной моды $\text{CH}_3 - \text{NH}_3$ (1250 см^{-1}) [36] и ν_{10} деформационного асимметричного колебания CH_3 (1423 см^{-1}) [36]; линия 3918 см^{-1} ($T = 300$ К, Рисунок 15 (a)) представляет собой комбинацию ν_5 валентного колебания $\text{C} - \text{N}$ (960 см^{-1}) [36] и ν_8 асимметричного валентного колебания CH_3 (2958 см^{-1}) [36]; относительно сильная линия на частоте 4750 см^{-1} ($T = 300$ К, Рисунок 15 (с)) является результатом ангармонического взаимодействия ν_9 (1577 см^{-1}) и ν_7 (3179 см^{-1}) асимметричных деформационных и валентных колебаний NH_3 соответственно [36]; линия 6260 см^{-1} ($T = 300$ К, Рисунок 15 (a)) – обертона $2\nu_1$ ($2 \times 3132 \text{ см}^{-1}$) симметричного валентного колебания NH_3 в MAPbI_3 . Линии с частотами выше $2\nu_7 = 6358 \text{ см}^{-1}$ (ν_7 - самая высокая собственная частота MAPbI_3), очевидно, представляют собой комбинации более чем из двух фононов. Таким образом, моду при 7735 см^{-1} ($T = 300$ К, Рисунок 15 (d)) можно интерпретировать как комбинацию $2\nu_7 + \nu_4$, т. е. сумма обертона асимметричного валентного колебания NH_3 (3179 см^{-1}) и ν_4 симметричного деформационного движение CH_3 (1385 см^{-1}), согласно интерпретации основных мод [36].

Следует отметить, что пики во втором и более высокого порядка колебательных спектрах могут отражать особенности в фононной плотности состояний, возникающих в любой точке зоны Бриллюэна, а не только в гамма-точке (Γ), как в случае оптического спектра первого порядка [62]. В то время как дисперсионные ветви, соответствующие внутримолекулярным колебаниям соединения CH_3NH_3^+ , почти плоские [25, 37, 43], дисперсионные

ветви у фононов неорганической решетки демонстрируют значительную дисперсию [25, 32, 33, 37, 41]. Исходя из этого, невозможно надежно идентифицировать все наблюдаемые особенности в фононном спектре MAPbI_3 более высокого порядка.

При температуре $T_2 \approx 160$ К фазового перехода от тетрагональной к ромбической структуре, параметры колебательных мод (частота, ширина, интенсивность) резко изменяются, и во многих случаях появляются новые линии, как видно на Рисунке 15. На Рисунке 16 представлены изменения параметров на примере уже упомянутых мод 3918 и 2663 cm^{-1} и моды 2592 cm^{-1} , которая существует только при температурах ниже T_2 . Частота синглетной моды 3918 cm^{-1} ($T = 300$ К) сдвигается в синюю область спектра, линия сужается, а ее интегральная интенсивность растет с понижением температуры. Все эти величины демонстрируют скачки при T_2 , характерные для фазового перехода первого рода. Аккуратно зарегистрированная температурная зависимость частоты моды при охлаждении и нагревании образца демонстрирует гистерезис, который также типичен для фазового перехода первого рода (вставка на Рисунке 16 (b)). Многие моды расщепляются на несколько узких линий при температуре перехода в ромбическую фазу (как это показано, например, на Рисунке 16 (d)). Такое поведение можно объяснить динамикой вращения органического катиона CH_3NH_3^+ в перовските $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

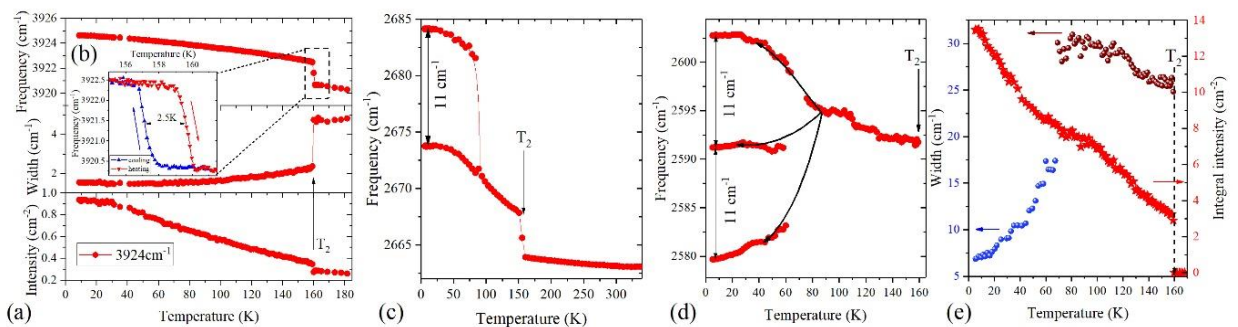


Рисунок 16. Температурные зависимости интегральной интенсивности (а, е), положения (b, с, d) и ширины на полувысоте (b, е) для синглета

3918 cm^{-1} (a, b); (c) для дублета около 2680 cm^{-1} ; (d, e) для триплета около 2600 cm^{-1} . Ниже 70 К представлена ширина центрального компонента триплета. На вставке к Рисунку 14 (b) показан гистерезис положения линии при охлаждении и нагреве монокристалла MARPbI_3 .

В кубической ($T > 330$ К) и тетрагональной ($160 \text{ К} < T < 330$ К) фазах ионы CH_3NH_3^+ демонстрируют быструю динамику, в которой молекула может псевдослучайно переориентироваться внутри неорганической решетки [33, 40, 43, 63 – 65]. Во время этих переориентаций молекула CH_3NH_3^+ имеет различные локальные окружения, вызывая увеличение колебательных особенностей в спектре. В ромбической фазе при дальнейшем понижении температуры такие переориентации замораживаются [33, 40, 43, 63 – 67], и спектральные линии, связанные с внутримолекулярными колебаниями, заметно сужаются. Одновременное расщепление на несколько линий и появление новых линий связаны с мультиплетами Давыдова, которые спектрально разрешаются при замораживании быстрой молекулярной динамики и при понижении симметрии в ромбической фазе. Следует отметить, что расчеты DFT предсказывают рост ИК-активности до трех порядков в ромбической фазе по сравнению с тетрагональной фазой [32].

Дополнительные изменения в спектрах можно наблюдать при температурах около 100 – 80 К, в особенности, несколько линий расщепляются и сильно сужаются, некоторые новые линии появляются или начинают расти по интенсивности (например, Рисунок 16 (b, c, d)). Это согласуется с стеклообразным замедлением релаксационной динамики ниже ~ 100 К, которое было описано в работе [68] на основе низкотемпературных диэлектрических измерений и калориметрии MARPbI_3 . С помощью ЯМР исследования на ядрах ^1H при температуре ниже ~ 70 К было обнаружено вращательное туннелирование катиона CH_3NH_3^+ [64]. Туннелирование между двумя или более минимумами потенциальной энергии связано с туннельным расщеплением в спектре молекулы [68]. В случае

молекулы CH_3NH_3 в орторомбической фазе MAPbI_3 существует несколько наборов эквивалентных минимумов, а именно, связанных с (а) ориентацией оси (C_3) $\text{C} - \text{N}$ молекулы вдоль осей a или c кристалла [67], (б) вращением всей молекулы вокруг своей оси C_3 на $\pm 2\pi / 3$ [66] и (в) вращением группы CH_3 вокруг C_3 на $\pm 2\pi / 3$ [66]. Корреляционные времена τ_{\parallel} и τ_{\perp} для вращений вокруг оси $\text{C} - \text{N}$ (случай б и в) и вокруг оси, перпендикулярной C_3 (случай а), были рассчитаны по данным ^2H и ^{14}N ЯМР спектроскопии для температурного интервала от 355 до 293 К. В работе [66] корреляционные времена при температуре 293 К были следующими: $\tau_{\parallel} = 0,185$ пс и $\tau_{\perp} = 2,11$ пс. τ_{\parallel} демонстрировало незначительное изменение с температурой, в то время как τ_{\perp} сильно зависело от температуры. К сожалению, данные для ромбической фазы MAPbI_3 по τ_{\parallel} и τ_{\perp} отсутствуют.

Рассмотрим подробно линию с частотой 2592 см^{-1} , которая появляется только при температуре $T = 160 \text{ К}$ ниже фазового перехода от тетрагональной к орторомбической (Рисунок 15 (б)). При температуре около 70 К эта широкая линия разделяется на три равноотстоящие (на 11 см^{-1}) линии (Рисунок 16 (d)), которые сильно сужаются при дальнейшем охлаждении (Рисунок 16 (e)). Эту линию можно условно отнести к комбинации симметричных деформационных колебаний CH_3 (1386 см^{-1}), маятниковых колебаний CH_3NH_3^+ (906 см^{-1}) и торсионных движений CH_3NH_3^+ (305 см^{-1}), но наблюдаемое расщепление $\Delta\nu = 11 \text{ см}^{-1}$ может быть туннельным расщеплением из-за вращательного туннелирования между тремя эквивалентными минимумами вокруг трех положений равновесия $0, \pm 2\pi / 3$ для торсионных колебаний молекулярного катиона. Соответствующее время корреляции в таком случае будет: $\tau_{\parallel} = 1 / c\Delta\nu = 3$ пс. Однако в спектре отражения монокристалла MAPbI_3 при 5 К расщепления торсионной моды 305 см^{-1} не наблюдается (Рисунок 11). Это может быть объяснено тем фактом, что отражение исследует поверхностный слой кристалла. Неизбежные деформации и дефекты в этом слое могут

препятствовать вращательному туннелированию, приводящему к усилению τ_{\parallel} и соответствующему уменьшению $\Delta\nu$.

3.2. Спектры поглощения монокристалла MAPbBr_3

Природа колебательной структуры монокристалла MAPbBr_3 аналогична случаю с йодным образцом, а именно присутствуют несколько типов расщеплений: давидовские расщепления, инверсионные расщепления, туннелирование между двумя или более состояниями при замораживании ориентации ионов CH_3NH_3^+ . Однако так как атомная масса брома (79,904 а.е.м.) меньше, чем у йода (126,904 а.е.м.), соответствующие колебания в бромном образце смещены на более высокие частоты. На рисунке 17 представлены спектры поглощения при 5 и 300 К, исследованные в частотном диапазоне 1800 – 12000 см^{-1} . Наблюдаются группы колебаний, связанные с крутильными, валентными, деформационными и маятниковыми колебаниями, а также их комбинациями. Можно выделить группы линий в спектрах, повторяющиеся каждые 1500 см^{-1} , и при увеличении энергии их интенсивность падает. Указанные группы линий обусловлены гармониками основных колебаний, а также их комбинаций, как и в случае с монокристаллом MAPbI_3 (см. предыдущий раздел). Это говорит о сильном ангармонизме в исследуемой системе. Так, например, линия 2679 см^{-1} является комбинацией ν_{11} маятникового колебания CH_3NH_3^+ (1252 см^{-1}) [36] и ν_{10} деформационного асимметричного колебания CH_3 (1427 см^{-1}) [36], а линия 6296 см^{-1} представляет обертоном $2\nu_1$ (2 x 3148 см^{-1}) [36] симметричного валентного колебания NH_3^+ .

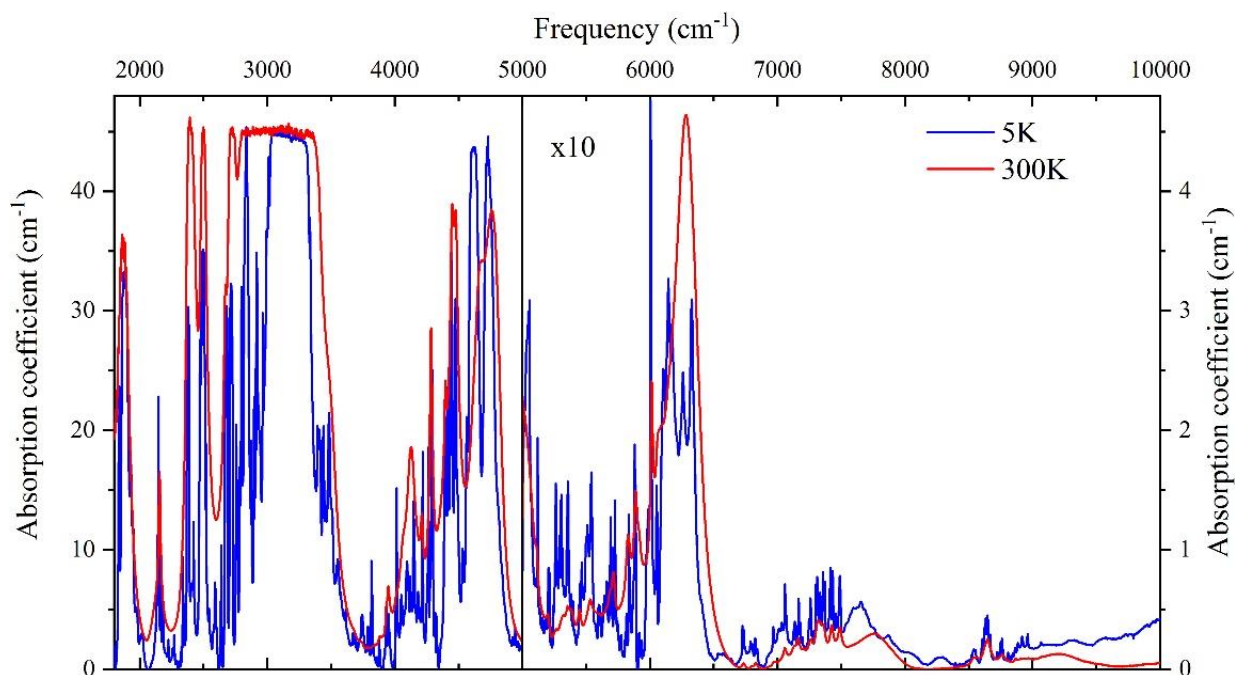


Рисунок 17. Спектры поглощения монокристалла MAPbBr_3 (a) при температурах 300 и 5 К (стрелки показывают линии, обсуждаемые в тексте ниже); (b, c, d) представлены в виде карт интенсивности на частотно-температурных осях для выбранных частотных областей. Температуры T_1 и T_2 структурных фазовых переходов отмечены горизонтальными стрелками.

На рисунке 18 показаны карты интенсивностей групп колебаний, на которых наблюдается поведение, аналогичное подобным линиям в йодных образцах. Виден фазовый переход из ромбической фазы в тетрагональную I при температуре 148 К и из тетрагональной фазы I в тетрагональную фазу II при температуре 152 К, что соответствует литературным данным [69], кроме того, наблюдается появление и расщеплений линий ниже 80 К. Объяснение появления и расщепления этих линий аналогично случаю для йодных образцов.

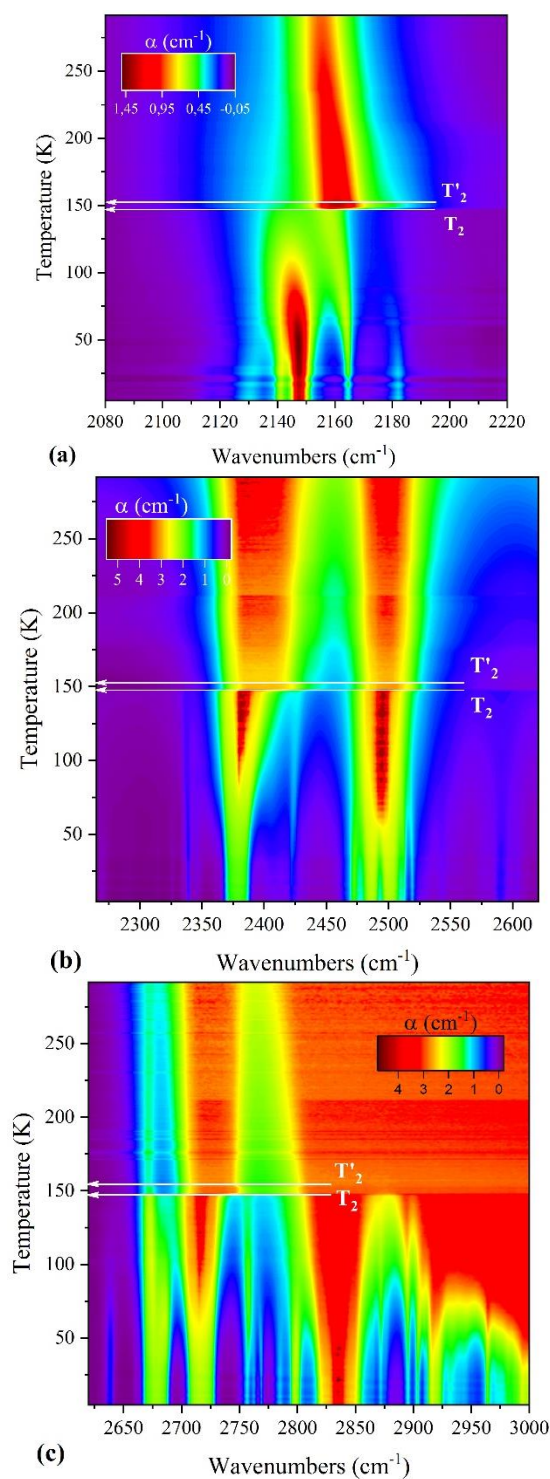


Рисунок 18. Спектры поглощения монокристалла MAPbBr_3 представлены в виде карт интенсивности на частотно-температурных осях для (a) частотного диапазона $2065 - 2265 \text{ см}^{-1}$; (b) для частотного диапазона $2265 - 2620 \text{ см}^{-1}$; (c) для частотного диапазона $2620 - 3000 \text{ см}^{-1}$. Температуры T_2 и T'_2 структурных фазовых переходов отмечены горизонтальными стрелками.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ПО СПЕКТРАМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ПРОПУСКАНИЯ И ФОТОПРОВОДИМОСТИ MAPbX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$)

В данной главе представлены исследования зонной структуры и структурных фазовых переходов по спектрам фотолюминесценции (ФЛ) и фотопроводимости (ФП) монокристаллов MAPbI_3 и спектрам пропускания в частотном диапазоне $8750 - 22000 \text{ см}^{-1}$ монокристаллов MAPbI_3 и MAPbBr_3 в широком температурном интервале.

4.1. Спектры фотолюминесценции монокристалла MAPbI_3

Оптические свойства $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ были исследованы в работах [70 – 81], где была выявлена связь оптоэлектронных свойств со структурными фазовыми переходами. Однако температурная зависимость спектров ФЛ монокристаллов и пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ сильно различается, и наблюдается различное поведение ниже температуры перехода из тетрагональной в ромбическую фазу ($T \approx 160 \text{ K}$). В работах [70 – 76, 80, 81] с охлаждением примерно до 160 K пик ФЛ обычно смещается в сторону большей длины волны (красное смещение). По мере дальнейшего снижения температуры наблюдается либо синее смещение положения пика ФЛ ниже фазового перехода из тетрагональной в ромбическую фазу [70, 73, 74, 76], либо наблюдается непрерывная эволюция положения пика ФЛ [71, 72, 80]. Кроме того, в спектрах ФЛ перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в низкотемпературной ромбической фазе наблюдается излучение с нескольких различных пиков [71 – 77].

В текущей части работы приведены измеренные спектры ФЛ монокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при температурах от 5 до 330 K . На рисунке 19 показана карта интенсивности спектров ФЛ (цвет отражает интенсивность сигнала ФЛ). Особенности наблюдались при температурах фазовых переходов (при 326 и 159 K). При первом фазовом переходе при $T_1 = 328 \text{ K}$ положение

пика незначительно смещается (Рисунок 19(a)), однако при втором фазовом переходе из ромбической в тетрагональную фазу наблюдается резкое изменение формы и поведения спектров ФЛ (Рисунок 19 (b)).

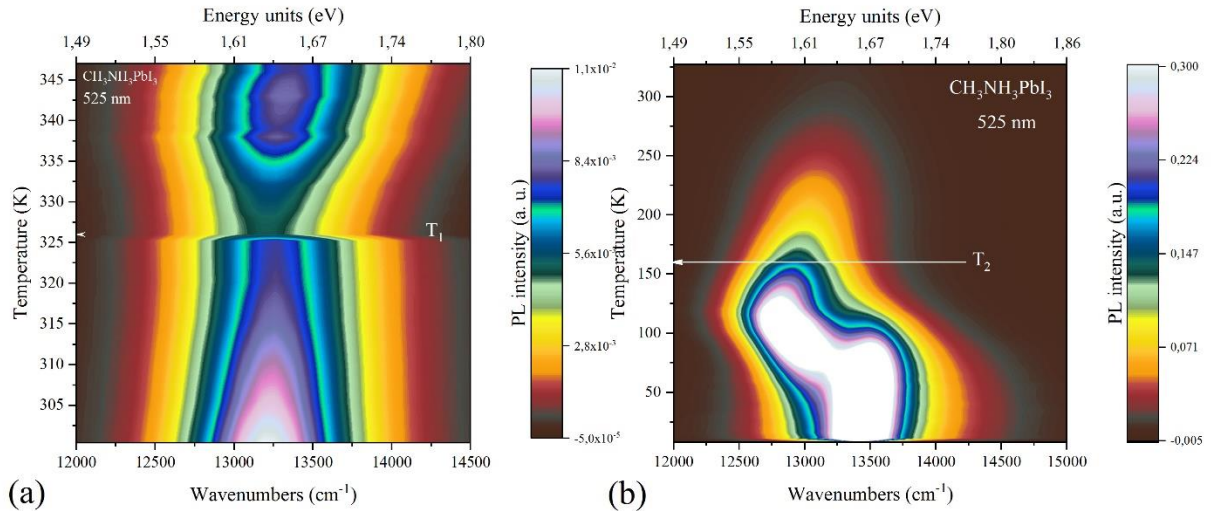


Рисунок 19. Карты интенсивностей спектров ФЛ при высокотемпературном фазовом переходе (a) и при низкотемпературном фазовом переходе (b). Возбуждение спектров ФЛ производилось лазером с длиной волны 525 нм. Температуры T_1 и T_2 структурных фазовых переходов отмечены горизонтальными стрелками.

Спектр ФЛ при комнатной температуре центрируется при 13230 см^{-1} и непрерывно смещается в красную область спектра (12855 см^{-1}) при охлаждении до температуры 160 К, что совпадает с температурой второго фазового перехода (Рисунок 20 (a)). Это поведение согласуется с предыдущими работами [70 – 76, 80, 81]. Смещение в красную область спектра сопровождается уменьшением ширины линии. При дальнейшем охлаждении до 125 К положение пика продолжает незначительно сдвигаться в красную область спектра до 12805 см^{-1} (обозначим этот пик как ФЛ₁), а интенсивность ФЛ начинает расти (Рисунок 20 (b)). При этой же температуре образуется второй пик ФЛ около 13380 см^{-1} (обозначим этот пик как ФЛ₂). В температурном диапазоне от 125 К до 40 К пик ФЛ₁ сдвигается в синюю область спектра примерно до 12974 см^{-1} и сильно уменьшается по

интенсивности, а при 30 К вовсе исчезает. В отличие от этого пик ФЛ₂ заметно растёт по интенсивности до самых низких температур и движется в синюю область спектра, где при 95 К достигает 13507 см⁻¹, однако затем при охлаждении до низких температур движется в красную область спектра, где при температуре 11 К достигает 13411 см⁻¹ (Рисунок 20 (с)).

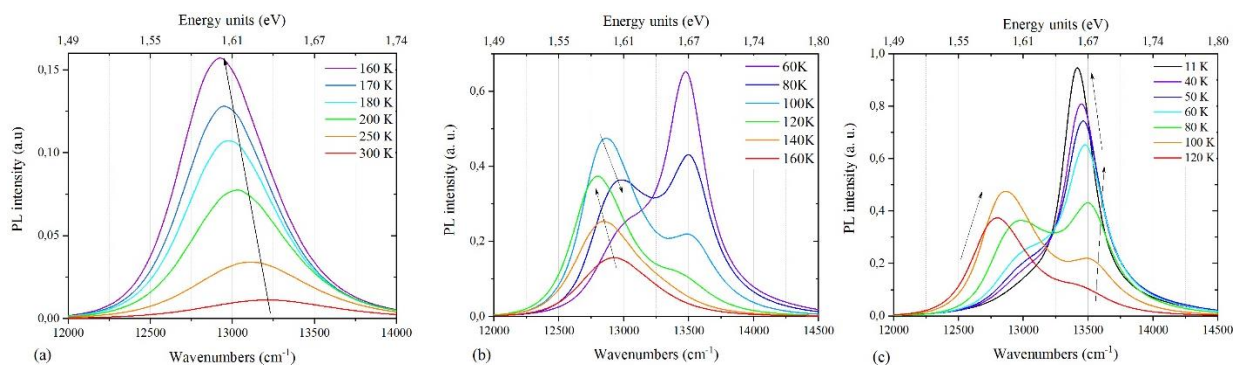


Рисунок 20. Спектры ФЛ (а) при температурах 300 К – 160 К; (б) при температурах 160 – 60 К; (с) при температурах 120 К – 11 К. Стрелками показано направление смещения пиков.

Наличие двух пиков ФЛ при температуре ниже второго фазового перехода скорее всего свидетельствует о сосуществовании двух фаз при низких температурах. Смещение пика ФЛ в красную область спектра между 350 К и 160 К согласуется с температурной зависимостью запрещенной зоны $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, обсуждаемой ниже в разделе «4.3. Спектры пропускания монокристаллов MAPbI_3 и MAPbBr_3 вблизи края поглощения». Сложное поведение спектров ниже 160 К требует проведения дополнительных исследований. Аналогичное anomalous поведение смещения пика ФЛ наблюдалось также в тонких пленках монокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [73, 74] и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ [82].

4.2. Спектры фотопроводимости монокристалла MAPbI_3

Высокотемпературный фазовый переход из тетрагональной фазы в кубическую фазу был исследован по спектрам фототока (Рисунок 21).

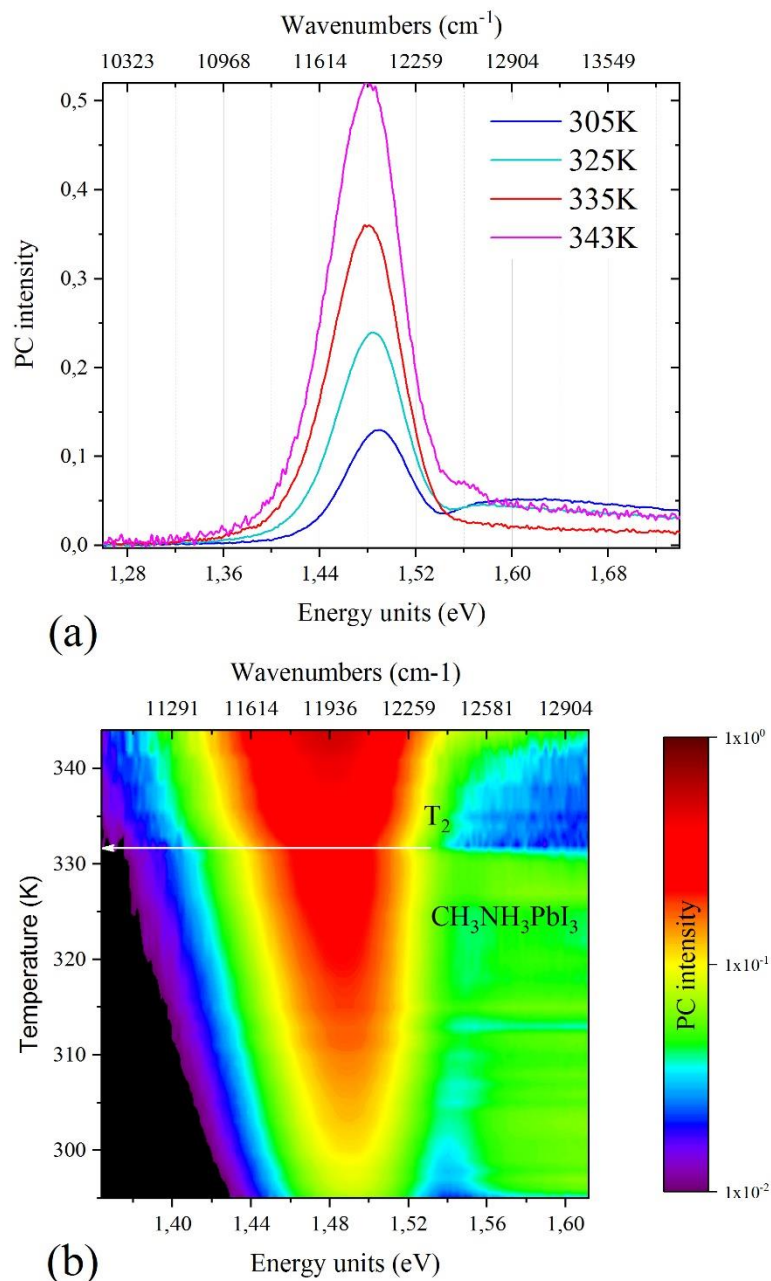


Рисунок 21. Карты интенсивностей спектров фотопроводимости вблизи высокотемпературного фазового перехода T_2 при высокотемпературном структурном фазовом переходе.

При температурах выше 330 К наблюдается трансформация спектра, а именно, смещение пика, соответствующего краю зоны, в красную область спектра. Также по спектральным зависимостям фототока в температурном диапазоне 230 – 344 К наблюдается уменьшение запрещённой зоны с ростом температуры. Такое поведение температурной зависимости от величины

запрещённой зоны соответствует температурной зависимости в обычных полупроводниках и описывается эмпирическим соотношением Варшни:

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (4)$$

где E_0 – ширина запрещённой зоны при $T = 0$ К, α, β – постоянные [83].

Низкотемпературные исследования спектров фототока были проведены в ИФП СО РАН автором в рамках бакалаврской работы. Описанные результаты по исследованию температурных зависимостей были опубликованы в работе [84].

Анализ спектра фототока при температуре 85 К (Рисунок 22) показывает, что пик 1,628 эВ, возможно, соответствует экситонному поглощению, а пик 1,655 – эВ краю зоны.

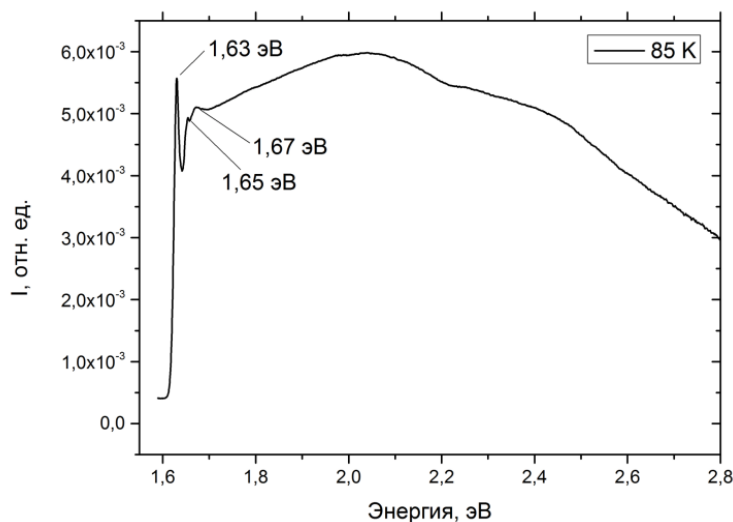


Рисунок 22. Спектр фототока при температуре 85 К.

При температуре ниже 140 К перовскит находится в орторомбической фазе. Также из анализа спектральной зависимости фототока (Рисунок 23) следует, что перовскит при этой температуре имеет порог поглощения около 1,66 эВ. Остальные пики свидетельствуют о возможном наличии экситонов, что в свою очередь подтверждает структурное совершенство кристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. В температурном интервале 85 – 140 К изменения в положении порога поглощения не превышали 5 мэВ.

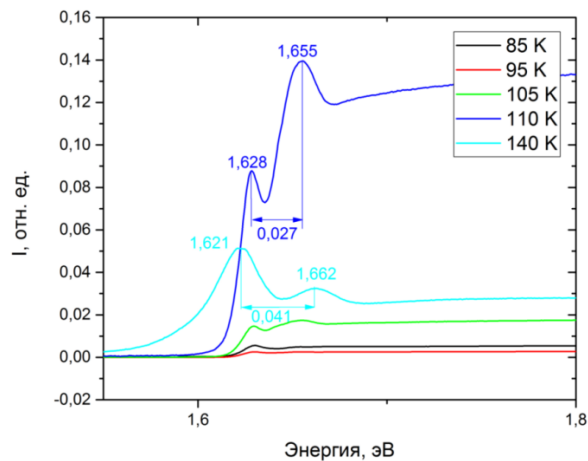


Рисунок 23. Спектр фототока при температурах от 85 К до 140 К.

В интервале температур 140 – 200 К (Рисунок 24) наблюдается существенная трансформация спектра, при 160 К появляется пик 1,509 эВ, который незначительно сдвигается с повышением температуры. Это изменение обусловлено фазовым переходом из ромбической фазы в тетрагональную. При фазовом переходе (140 К до 160 К) порог поглощения сдвигается более чем на 110 мэВ. Кроме того, из-за преобразования структуры кристалла в области фазового перехода величина фототока на порядок меньше, чем в температурных диапазонах, в которых кристалл имеет определённую фазу.

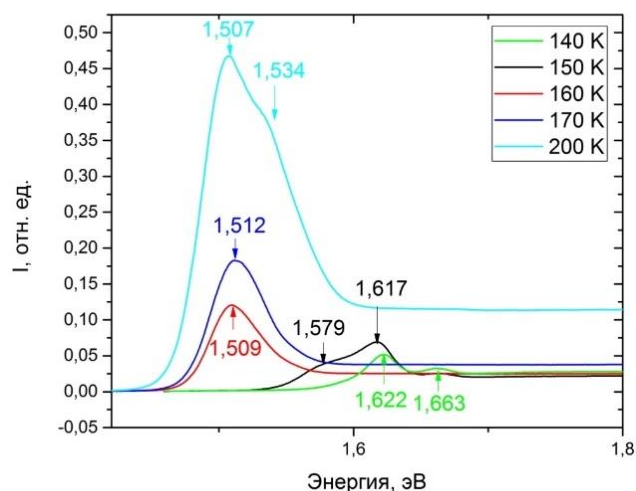


Рисунок 24. Спектр фототока при температурах от 140 К до 200 К.

Из спектров в интервале 230 – 300 К (Рисунок 25), видно, что ширина зоны уменьшается с ростом температуры, что вполне соответствует устоявшимся представлениям, когда ширина запрещенной зоны уменьшается с повышением температуры. Это известно, как эмпирическое соотношение Варшни для аппроксимации зависимостей $E_g(T)$ (4). При температуре 280 К можно видеть появление второго порога и его смещение в красную область спектра, что свидетельствует о начале перехода в кубическую фазу.

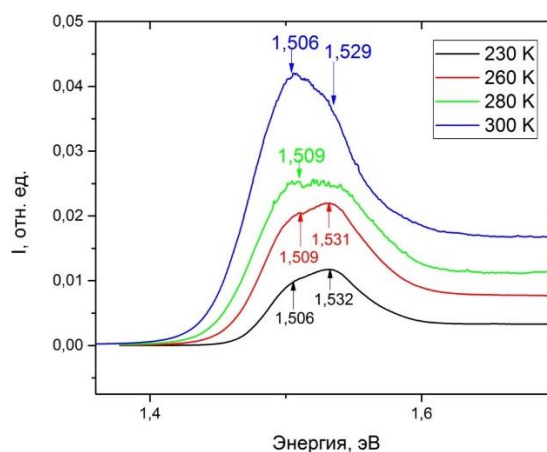


Рисунок 25. Спектр фототока при температурах от 230 К до 300 К.

Также фазовый переход можно выявить при построении зависимости положения максимумов пиков интенсивности фототока от температуры (Рисунок 26).

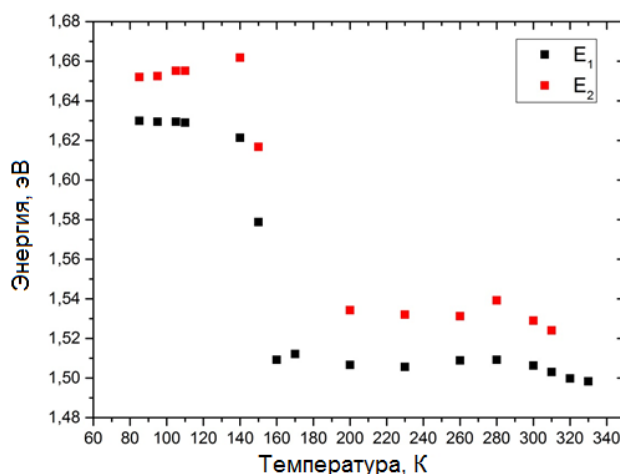


Рисунок 26. Зависимость положения максимумов пиков интенсивности фототока от температуры.

Похожая зависимость найдена в литературных источниках (Рисунок 27) [85]. Авторы статьи [85] также объясняют значительные изменения в значениях энергии максимумов пиков между температурами 130 и 150 К структурным фазовым переходом $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ из низкотемпературной орторомбической фазы в высокотемпературную тетрагональную фазу. Кроме того, фазовый переход второго рода авторами [85] не наблюдался, однако указано, что при температурах около 300 К заметны очевидные изменения пиков интенсивности, свидетельствующие о переходе из тетрагональной фазы в кубическую.

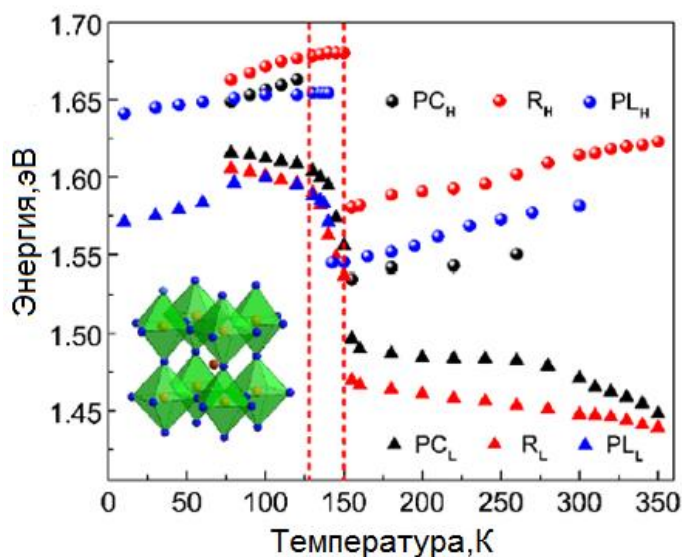


Рисунок 27. Зависимость положения максимумов пиков интенсивности фототока (чёрные круги и треугольники) от температуры, представленная в работе [85].

4.3. Спектры пропускания монокристаллов MAPbI_3 и MAPbBr_3 вблизи края поглощения

Из-за трудностей, возникающих при синтезе монокристаллов МОП, довольно мало работ посвящено исследованиям спектров пропускания монокристаллов вблизи края поглощения, в то время как исследования пропускания тонких плёнок в указанном диапазоне проведены тщательно в связи с необходимостью использования полученных параметров для

применения в СЭ и других оптоэлектронных устройствах, как было описано во введении.

На рисунке 28 представлены спектры пропускания вблизи края фундаментального поглощения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Было обнаружено очень сильное и резкое изменение спектров при низкотемпературном фазовом переходе (160 К), которое отражает изменение ширины запрещенной зоны на 0,11 эВ, с 1,52 эВ в тетрагональной фазе до 1,63 эВ в ромбической. При увеличении температуры от 160 до 330 К край поглощения плавно смещается в синюю область спектра. Эта разница около 100 мэВ между энергией края зоны в двух структурах, а также сдвиг края поглощения в коротковолновую область спектра были описаны в [79, 86]. Небольшое смещение (примерно на 6 мэВ) в красную область спектра при 330 К свидетельствует о высокотемпературном фазовом переходе из тетрагональной в кубическую фазу. Такой сдвиг ранее наблюдался в [86].

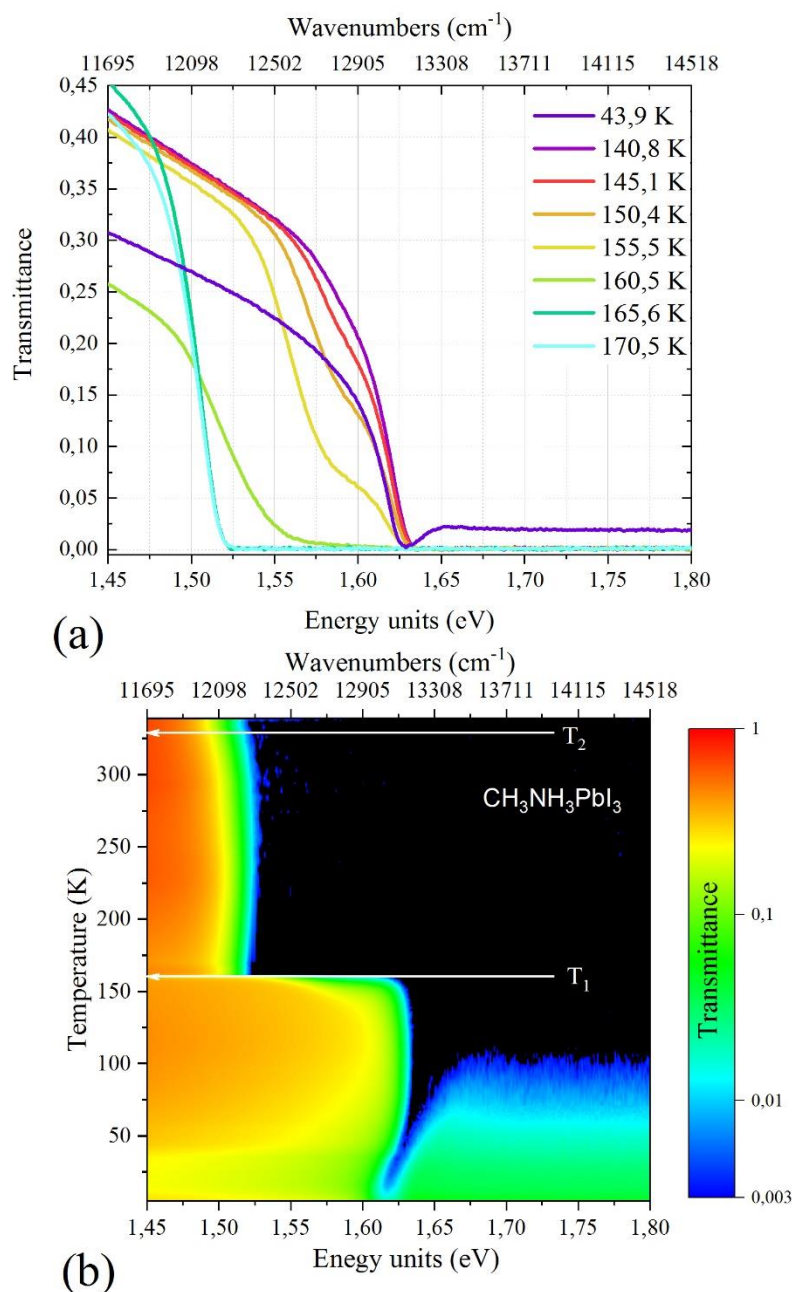


Рисунок 28. Спектры пропускания вблизи зоны проводимости $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (a) при нескольких температурах, близких к температуре перехода из ромбической в тетрагональную фазу и (b) представлены в виде карты интенсивностей для температурного диапазона 5 - 330 К. Толщина образца составляет 1,4 мм. Температуры T_1 и T_2 структурных фазовых переходов отмечены горизонтальными стрелками.

Анализ спектров пропускания при низких температурах показывает также, что первый пик полного поглощения представляет собой узкую экситонную полосу, её энергия составляет $\sim 1,60$ эВ при 5 К. Это согласуется

с ранее опубликованными данными. Например, в работе [78], резкий пик при 1,640 эВ ($T = 4,2$ К), наблюдаемый в спектрах оптической плотности поликристаллической пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, объясняется экситонным переходом. В более ранней работе [4R] положение экситонного пика при 1,633 эВ ($T = 4,2$ К) было найдено из спектров отражения монокристалла с использованием соотношения Крамерса-Кронига. Точный расчет коэффициента поглощения тонкопленочного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ по спектрам отражения и пропускания позволил получить значение 1,640 эВ ($T = 4,2$ К) для энергии экситонного пика [79]. Дальнейшее теоретическое моделирование спектров поглощения позволило авторам [79] отделить вклады от состояний континуума и связанных электронно-дырочных пар (экситонных состояний), что позволило найти энергию связи экситона как $E_{\text{ex}} = 20 \pm 2$ мэВ для низкотемпературной ромбической фазы. В настоящей работе E_{ex} не удалось определить из-за насыщенности спектров пропускания толстого монокристаллического образца.

В работе [79], коэффициент поглощения α в диапазоне от 1,5 до 2,0 эВ был получен из коэффициента отражения (R) и коэффициента пропускания (Tr) из выражения:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{Tr}{1-R}\right), \quad (5)$$

где d - толщина образца. Последовательность спектров поглощения в интервале температур 4 – 295 К с шагом 5 – 10 К (Рисунок 3 в дополнительной информации к работе [79]) ясно показывает резкое смещение края зоны при фазовом переходе от ромбической к тетрагональной структуре, образование экситонного пика с понижением температуры и сосуществование двух фаз в интервале температур 140 – 170 К. Наши данные качественно согласуются с данными [79], однако присутствуют существенные количественные расхождения. В частности, при 155 К остаточный пик на энергии $\sim 1,60$ эВ высокотемпературной фазы с максимальным коэффициентом

поглощения $\alpha_m = 10^4 \text{ см}^{-1}$ наблюдался в [79] на высокочастотной стороне экситонного пика, принадлежащего низкотемпературной фазе. Мы также наблюдаем этот пик (Рисунок 30 (а)), однако максимальный коэффициент поглощения составляет $\alpha_m = 18 \text{ см}^{-1}$, но не $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$. В высокотемпературной тетрагональной фазе спектры пропускания исследуемого в диссертации монокристалла толщиной 1,4 мм насыщаются выше края поглощения. Ниже температуры фазового перехода в низкотемпературной ромбической фазе образец частично прозрачен выше пика экситона. Такое уменьшение коэффициента поглощения было зарегистрировано также в [79]. В частности, сообщалось, что $\alpha (170 \text{ К}) = 3,2 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha (40 \text{ К}) = 2,9 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ на энергии 1,8 эВ (Рисунок 3 в дополнительной информации к работе [79]). На этой длине волны (1,8 эВ соответствует $\lambda = 689 \text{ нм}$) образец толщиной 1,4 мм является полностью непрозрачным при 170 К. Он будет оставаться полностью непрозрачным и при 4 К, если коэффициент поглощения будет $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ согласно [79]. Однако при учёте толщины образца, можно оценить коэффициент поглощения монокристалла как $\alpha (40 \text{ К}) = 28 \text{ см}^{-1}$ из спектров пропускания монокристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Таким образом, полученные экспериментальные данные по монокристаллу хорошего оптического качества убедительно показывают, что для тонких пленок, исследованных в [79], были не учтены некоторые потери (например, рассеяние), что привело к завышенным значениям собственного коэффициента поглощения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ вблизи края поглощения.

На рисунке 29 приведена температурная зависимость положения края поглощения вблизи низкотемпературного фазового перехода, изученная по спектрам пропускания монокристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ толщиной 1,4 мм, которая была зарегистрирована при охлаждении и нагреве образца. Эта величина была определена как значение максимума производной dTr/dE . Заметный температурный гистерезис с $\Delta T = 2 \text{ К}$ виден на рисунке 30, что подтверждает структурный фазовый переход первого рода. Построенная температурная

зависимость положения края поглощения содержит особенности в связи с тем, что структура спектров из-за сосуществования двух структурных фаз имеет сложный характер.

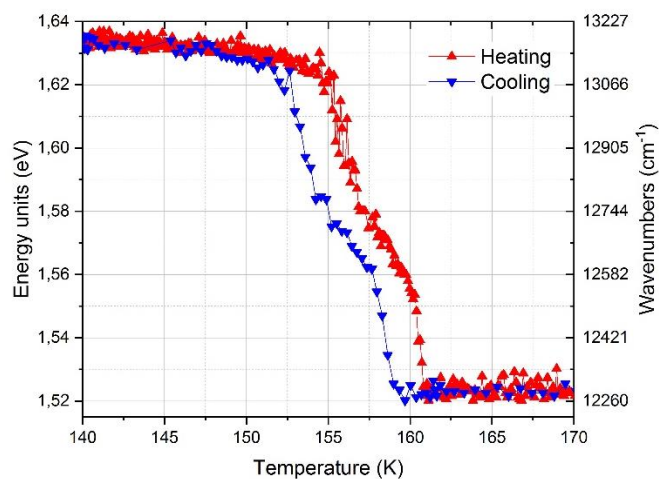


Рисунок 29. Температурные зависимости положения края поглощения монокристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ толщиной 1,4 мм.

Эта разница около 100 мэВ между энергиями края зоны в двух структурах ранее наблюдалась в [86, 79] и была объяснена эффектом наклона октаэдров $[\text{PbI}_6]^{4-}$ [88].

При увеличении температуры от 160 до 300 К пик края поглощения плавно смещается в синюю область спектра. Эта зависимость ширины запрещенной зоны от повышения температуры противоположна той же зависимости в обычных неорганических полупроводниках, таких как Si, Ge или GaAs, где ширина запрещенной зоны смещается в область более низких энергий согласно соотношению Варшни (4). Такое необычное поведение наблюдалось в предыдущих работах [85, 89, 90] и в работе [89] В. J. Foley et al. предполагают, что это зависит от уменьшения энергии максимума валентной зоны с повышением температуры.

Также температурная зависимость спектров пропускания была исследована для бромного образца (Рисунок 30).

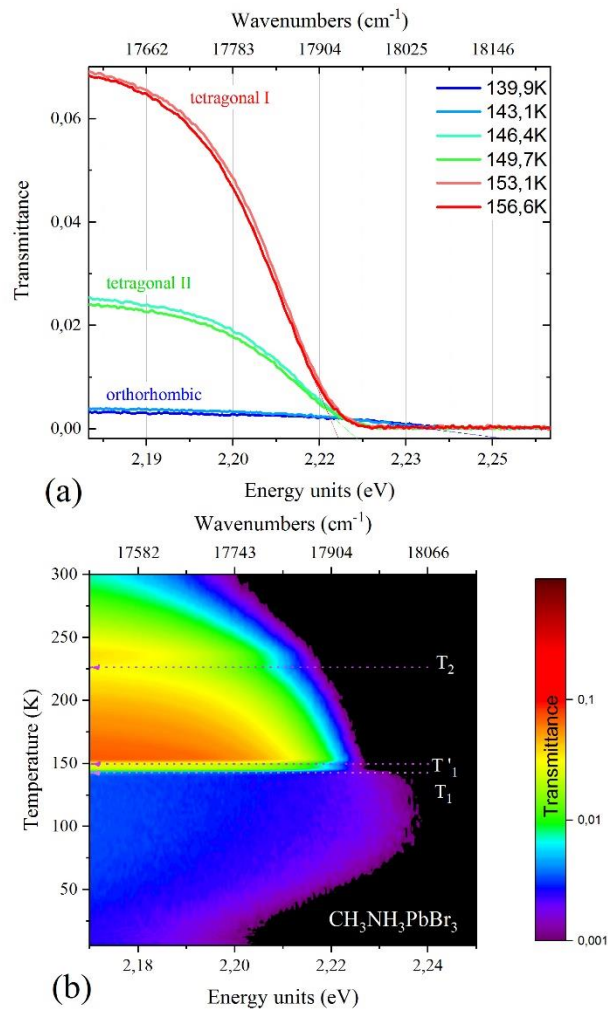


Рисунок 30. Спектры пропускания вблизи зоны проводимости $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (a) при нескольких температурах, близких к температурам фазовых переходов из ромбической в тетрагональную фазу I и из тетрагональной фазы I в тетрагональную фазу II; (b) карты интенсивностей для температурного диапазона 5 – 300 К. Толщина образца составляет 1,6 мм. Температуры T_1 , T'_1 и T_2 структурных фазовых переходов отмечены горизонтальными стрелками.

Анализ спектров пропускания монокристаллов перовскита MAPbBr_3 свидетельствует о наличии трёх структурных фазовых переходах: из ромбической фазы в тетрагональную фазу I, из тетрагональной фазы I в тетрагональную фазу II и из тетрагональной фазы II в кубическую. В ранней работе [35] были впервые получены температуры и энтропии переходов для всех структурных фаз $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$: из ромбической фазы в тетрагональную

фазу I – 148,8 К ($11,2 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$), из тетрагональной фазы I в тетрагональную фазу II – 154 К ($4,1 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$) и из тетрагональной фазы II в кубическую – 236,3 К ($4,1 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$). На рисунке 32 (а) чётко видны два низкотемпературных фазовых перехода при температурах $T_1 \approx 146,4 \text{ К}$ и $T'_1 \approx 153,1 \text{ К}$ близких к указанным в работе [35]. Высокотемпературный фазовый переход наблюдался слабее при $T_2 \approx 238 \text{ К}$.

При повышении температуры край поглощения плавно сдвигается от 17895 см^{-1} (2,218 эВ) при низких температурах (6 К) в синюю область спектра и достигает 18113 см^{-1} (2,246 эВ) при температуре $T \approx 144 \text{ К}$. Далее происходит резкое изменение спектра и край поглощения сдвигается на 18019 см^{-1} (2,234 эВ), что свидетельствует о фазовом переходе из ромбической в тетрагональную фазу I при температуре $T_1 \approx 146,4 \text{ К}$. При $T'_1 \approx 153,1 \text{ К}$ происходит второй фазовый переход из тетрагональной фазы I в тетрагональную фазу II, что отражается на резких изменениях в спектре и смещении края поглощения на 17940 см^{-1} (2,224 эВ). При дальнейшем повышении температуры край поглощения слабо сдвигается в красную область спектра, величина пропускания при этом падает. При достижении $T \approx 230,1 \text{ К}$ величина пропускания начинает вырастать, а край поглощения остаётся около 17874 см^{-1} (2,216 эВ) до температуры $T_2 \approx 238 \text{ К}$ фазового перехода из тетрагональной фазы II в кубическую, после чего при дальнейшем повышении температуры до комнатной величина пропускания продолжает падать, а край поглощения движется в красную область спектра. При $T \approx 303 \text{ К}$ край поглощения находится на 17775 см^{-1} (2,204 эВ). Однако исследования спектров пропускания с бромным образцом были проведены с большим шагом по температуре ($\Delta T \approx 3 \text{ К}$) в отличие от исследований MAPbI_3 , поэтому изучение пропускания в зоне MAPbBr_3 требует проведения дополнительного эксперимента для уточнения температур структурных фазовых переходов. Также запланировано исследование подробной температурной зависимости спектров пропускания MAPbBr_3 вблизи фазовых переходов при нагреве и

охлаждении, так как есть предположение, что эти зависимости имеют характер гистерезиса как в йодном образце (Рисунок 30).

Схема структурных фазовых переходов для йодного и бромного МОП с соответствующими температурами и ΔE изменением ширины запрещённой зоны приведена для наглядности на Рисунке 31.



Рисунок 31. Схема структурных фазовых переходов MAPbI₃ и MAPbBr₃.

В работе [91] приведены результаты исследования коэффициента поглощения для MAPbI₃ и MAPbBr₃. Аналогично случаю с йодным образцом, описанном выше, характер спектров MAPbBr₃, исследуемых в диссертации, в целом такой же, как в работе [91], однако численные значения коэффициента поглощения различаются в связи с тем, что в [91] исследовались тонкие плёнки MAPbBr₃. Кроме того, в [91] были предложены следующие соотношения для определения E_g в тетрагональной и кубической фазах:

$$E_g(Br) = 2299 - 0,2994 \times T; E_g(I) = 1577 - 0,2273 \times T. \quad (6)$$

Значения E_g для MAPbBr₃, полученные в наших экспериментах при комнатной температуре (2,2 эВ), отличается от (5) на 0,1 эВ, что может быть связано опять же с исследованием монокристалла, а не плёнки как в [91].

Таким образом, ключевой особенностью исследованных органо-неорганических перовскитов галогенида свинца является оптимальная, перестраиваемая в зависимости от входящего в состав МОП галогена, запрещённая зона и высокий коэффициент поглощения вблизи края зоны, обусловленный тем, что данные полупроводники являются прямозонными.

Заключение

В работе было проведено исследование спектров терагерцового (дальнего ИК) отражения, а также спектров поглощения, фотолюминесценции и фотопроводимости в среднем и ближнем инфракрасном диапазонах гибридных монокристаллов перовскита MAPbX_3 ($X=\text{I}, \text{Br}$) в широком интервале температур (5 – 350 К). Была обнаружена торсионная мода молекулярного катиона CH_3NH_3^+ при 306 см^{-1} , кроме того наблюдались ещё несколько новых низкочастотных колебательных мод, о которых ранее не сообщалось. Модовые параметры Грюнайзена для самых сильных мод отрицательны, что указывает на их взаимодействие с мягкими модами. Обнаружено, что многофононный спектр очень чувствителен к структурным фазовым переходам в MAPbI_3 , MAPbBr_3 и к изменениям вращательной динамики молекулярного катиона CH_3NH_3^+ . При температуре, близкой к фазовому переходу из тетрагональной в ромбическую фазу ($\sim 160 \text{ К}$), наблюдался гистерезис, свидетельствующий о фазовом переходе первого рода. При самых низких температурах происходит туннелирование между несколькими потенциальными минимумами, что приводит к туннельному расщеплению спектральной линии, связанной с соответствующей колебательной модой. Полное отсутствие ориентационного порядка выше температуры фазового перехода от ромбической к тетрагональной сингонии приводит к заметному уширению колебательных линий.

Из анализа спектров пропускания вблизи края зоны и спектров фотопроводимости при температуре ниже фазового перехода из ромбической в тетрагональную структуру в MAPbI_3 можно говорить об образовании экситона на энергии 1,637 эВ. Показано, что структурные изменения вблизи перехода от тетрагональной к ромбической фазе влияют на спектры пропускания и фотолюминесценции. Например, анализ спектров пропускания демонстрирует смещение края поглощения примерно на 110 мэВ для MAPbI_3 , и на 12 мэВ для MAPbBr_3 . А в спектрах фотолюминесценции MAPbI_3 при

температурах ниже фазового перехода из тетрагональной в ромбическую фазу появляется и увеличивается в интенсивности второй пик при 13411 см^{-1} . Кроме того, структурные изменения вблизи перехода от кубической к тетрагональной фазе отражаются на спектрах фотопроводимости, по которым можно судить об уменьшении энергии запрещённой зоны с ростом температуры, что соответствует характерному для обычных полупроводников уменьшению энергии запрещённой зоны при повышении температуры, согласно эмпирическому соотношению Варшни.

Апробация результатов исследования

Результаты работы были представлены на докладах на следующих конференциях:

1. V.E. Anikeeva, O.E. Tereshchenko, O.I. Semenova, *Structure and optoelectronic properties of methyl ammonium lead iodide perovskite*, Russia-Japan Joint Seminar “Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling”, г. Новосибирск, 1 – 3 октября 2018 г.
2. В.Е. Аникеева, О.И. Семёнова, К.Н. Болдырев, *Структура и электрооптические свойства монокристаллов $CH_3NH_3PbI_3$* , 61-я научная конференция МФТИ, г. Москва, 19 – 25 ноября 2018 г.
3. В.Е. Аникеева, К.Н. Болдырев, О.И. Семёнова, *Структурные фазовые переходы в монокристаллах перовскита $CH_3NH_3PbI_3$* , VIII Международная конференция по фотонике и информационной оптике, г. Москва, 23 – 25 января 2019 г.
4. В.Е. Аникеева, К.Н. Болдырев, О.И. Семенова, *Исследование структурных фазовых переходов в монокристаллах органоминерального перовскита $CH_3NH_3PbI_3$* , 53-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния, г. Санкт-Петербург, 11 – 16 марта 2019 г.
5. Аникеева В.Е., Семёнова О.И., Шмаков А.Н., Болдырев К.Н., *Оптоэлектронные свойства и структурные переходы в монокристаллах металлоорганических перовскитов*, XIV Российская конференция по физике полупроводников, г. Новосибирск, 9 – 13 сентября 2019 г.
6. В.Е. Аникеева, К.Н. Болдырев, О.И. Семёнова, *Оптические свойства металл-органических перовскитов $MAPbI_3$* , XXV международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», г. Краснодар, 22 – 28 сентября 2019 г.
7. В.Е. Аникеева, О.И. Семёнова, К.Н. Болдырев, *Низкотемпературное структурное изменение перовскита $CH_3NH_3PbI_3$* , 62-я Всероссийская научная конференция МФТИ, г. Москва, 18 – 23 ноября 2019 г.

8. В.Е. Аникеева, К.Н. Болдырев, О.И. Семенова, *Исследование фазовых переходов в перспективных для фотовольтаики кристаллах $MAPbI_3$* , IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике, г. Москва, 29 – 31 января 2020 г.
9. V. E. Anikeeva, K. N. Boldyrev, O. I. Semenova, M.N. Popova, *Investigation of structural phase transitions in the metal halide perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ single crystals*, the 2nd European conference on Novel Photonic, Optoelectronic and Electronic Materials SPb-POEM2020, 27 – 30 апреля 2020 г.

Благодарности

Автор работы выражает огромную благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Кириллу Николаевичу Болдыреву за предложение продолжить исследование гибридных металлоорганических перовскитов в лаборатории фурье-спектроскопии Института спектроскопии РАН, помощь в проведении экспериментов, обсуждении и обработке результатов, предоставлении возможности выступлений на конференциях и поддержку в течении всего периода проведения научно-исследовательской работы.

Отдельная благодарность и признательность от автора д.ф.-м.н., профессору Марине Николаевне Поповой за помощь при обсуждении и объяснении полученных результатов, а также за полученный опыт работы с литературой и огромную помощь в подготовке публикации по теме магистерской диссертации.

Автор выражает благодарность к.х.н. Ольге Ивановне Семеновой и коллективу лаборатории физической химии поверхности полупроводников и систем полупроводник-диэлектрик ИФП СО РАН за предоставленные монокристаллы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) хорошего качества.

Автор признателен профессорско-преподавательскому составу кафедры нанооптики и спектроскопии за полученные знания в течении проведения работы на базе Института спектроскопии РАН и в отдельности коллегам из лаборатории фурье-спектроскопии.

Список литературы

1. Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J. The Emergence of Perovskite Solar Cells // *Nat. Photon.* 2014. V. 8. P. 506–514.
2. Brenner T. M., Egger D. A., Kronik L., Hodes G., Cahen D. Hybrid Organic—Inorganic Perovskites: Low-Cost Semiconductors With Intriguing Charge-Transport Properties // *Nat. Rev. Mater.* 2016. № 1. P. 15007.
3. Nandi P., Giri C., Joseph B., Rath S., Manju U., Topwal D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, A Potential Solar Cell Candidate: Structural and Spectroscopic Investigations // *J. Phys. Chem. A.* 2016. № 120. P. 9732–9739.
4. Ashurov N., Oksengendler B. L., Maksimov S. E., Rashiodva S., Ishteev A. R., Saranin D. S., Burmistrov I. N., Kuznetsov D. V., Zakhisov A. A. Current State and Perspectives for Organo-Halide Perovskite Solar Cells. Part 1. Crystal Structures and Thin Film Formation, Morphology, Processing, Degradation, Stability Improvement by Carbon Nanotubes. A Review // *Modern Electronic Materials.* 2017. № 3. P. 1–25.
5. Shamsi J., Urban A. S., Imran M., Trizio L. D., Manna, L. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties // *Chem. Rev.* 2019. № 119. P. 3296–3348.
6. Jena A. K., Kulkarni A., Miyasaka T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects // *Chem. Rev.* 2019. № 119. P. 3036–3103.
7. Wang Y., Song L., Chen Y., Huang W. Emerging New-Generation Photodetectors Based on Low-Dimensional Halide Perovskites (Review) // *ACS Photonics.* 2020. № 7. P. 10–28.
8. Zhang Q., Sun H., Zhang H., Jiang M., Wu X., Zhang Z., Yang T., Xia R., Cabanillas-Gonzalez J. Facile and Controllable Fabrication of High-Performance Methylammonium Lead Triiodide Films Using Lead Acetate Precursor for Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission and

- Distributed-Feedback Lasers // *Phys. Status Solidi RRL*. 2019. № 13. P. 1900176.
9. Seok S. I., Grätzel M., Park N.-G. Methodologies Toward Highly Efficient Perovskite Solar Cells // *Small*. 2018. № 14. P. 1704177.
 10. Wei Z., Xing J. The Rise of Perovskite Light-Emitting Diodes // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. № 10. P. 3035–3042.
 11. Haque M. A., Kee S., Villalva D. R., Ong W.-L., Baran D. Halide Perovskites: Thermal Transport and Prospects for Thermoelectricity // *Adv. Sci.* 2020. № 10. P. 1903389.
 12. Green M. A., Jiang Y., Soufiani A. M., Ho-Baillie A. Optical properties of photovoltaic organic–inorganic lead halide perovskites // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. № 6. P. 4774–4785.
 13. Deschler F., Price M., Pathak S., Klintberg L. E., Jarausch D.-D., Hügler R., Hüttner S., Leijtens T., Stranks S. D., Snaith H. J., Atatüre M., Phillips R. T., Friend R. H. High Photoluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. № 5. P. 1421–1426.
 14. Stranks S. D., Eperon G. E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M. J., Leijtens T., Herz L. M., Petrozza A., Snaith H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber // *Science*. 2013. № 342. P. 341–344.
 15. DeQuilettes D. W., Frohna K., Emin D., Kirchartz T., Bulovic V., Ginger D. S., Stranks S. D. Charge-Carrier Recombination in Halide Perovskites // *Chem. Rev.* 2019. № 119. P. 11007–11019.
 16. Wang M., Lin S. Anisotropic and Ultralow Phonon Thermal Transport in Organic–Inorganic Hybrid Perovskites: Atomistic Insights into Solar Cell Thermal Management and Thermoelectric Energy Conversion Efficiency // *Adv. Funct. Mater.* 2016. № 26. P. 5297–5306.
 17. Seo S., Jung H. S., Yoo P. J., Park J. H., Jung D.-Y., Shin H., Park N.-G. Hot Scientific Debate on Halide Perovskites: Fundamentals, Photovoltaics, and

- Optoelectronics at Eighth Sungkyun International Solar Forum 2019 (SISF 2019) // ACS Energy Lett. 2019. № 4. P. 2475–2479.
18. [Электронный ресурс]: U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, operated by the Alliance for Sustainable Energy, LLC // Best Research-Cell Efficiency Chart: [сайт]. [2020]. URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (дата обращения: 07.05.2020).
 19. [Электронный ресурс]: Oxford PV: [сайт]. [2018]. URL: <https://www.oxfordpv.com/> (дата обращения: 07.05.2020).
 20. Qian J., Ernst M., Wu N., Blakers A. Impact of perovskite solar cell degradation on the lifetime energy yield and economic viability of perovskite/silicon tandem modules // Sustainable Energy Fuels. 2019. № 3. P. 1439–1447.
 21. [Электронный ресурс]: Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie // World Record: Efficiency of perovskite silicon tandem solar cell jumps to 29.15 per cent: [сайт]. [2020]. URL: https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/news_seite?nid=21020;sprache=en;seitenid=72384 (дата обращения: 07.05.2020).
 22. Yudanov E. S., Duda T. A., Tereshchenko O. E., Semenova O. I. Properties of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Single Crystals // J. Struct. Chem. 2017. № 58. P. 1567–1572.
 23. Semenova O. I., Yudanov E. S., Yeryukov N. A., Zhivodkov Y. A., Shamirzaev T. S., Maximovskiy E. A., Gromilov S. A., Troitskaia I. B. Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystals and films. Synthesis and characterization // J. Cryst. Growth. 2017. № 462. P. 45–49.
 24. Allen F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // J. Acta Cryst. 2002. № B58. P. 380–388.
 25. Milot R. L., Eperon G. E., Snaith H. J., Johnston M. B., Herz L. M. Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Thin Films // Adv. Funct. Mater. 2015. № 25. P. 6218–6227.

26. Fu J., Xu Q., Han G., Wu B., Huan C. H. A., Leek M. L., Sum T. C. Hot Carrier Cooling Mechanisms in Halide Perovskites // *Nat. Commun.* 2017. № 8. P. 1–9.
27. Zhao D., Hu H., Haselsberger R., Marcus R. A., Michel-Beyerle M. E., Lam Y. M., Zhu J. X., La-o-vorakiat C., Beard M. C., Chia E. E. M. Monitoring Electron–Phonon Interactions in Lead Halide Perovskites Using Time-Resolved THz Spectroscopy // *ACS Nano.* 2019. № 13. P. 8826–8835.
28. Chu W., Zheng Q., Prezhdo O. V., Zhao J., Saidi W. A. Low-Frequency Lattice Phonons in Halide Perovskites Explain High Defect Tolerance Toward Electron-Hole Recombination // *Sci. Adv.* 2020. № 6. P. eaaw7453.
29. Ma H., Ma Y., Wang H., Sledobnick C., Alatas A., Urban J. J., Tian Z. Experimental Phonon Dispersion and Lifetimes of Tetragonal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Crystals // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. № 10. P. 1–6.
30. Li B., Kawakita Y., Liu Y., Wang M., Matsuura M., Shibata K., Ohira-Kawamura S., Yamada T., Lin S., Nakajima K., Liu S. (F.) Polar Rotor Scattering as Atomic-Level Origin of Low Mobility and Thermal Conductivity of Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *Nat. Commun.* 2017. № 8. , P. 16086.
31. Quarti C., Grancini G., Mosconi E., Bruno P., Ball J., Lee M. M., Snaith H. J., Petrozza A., Angelis F. D. The Raman Spectrum of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Hybrid Perovskite: Interplay of Theory and Experiment // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. № 5. P. 279–284.
32. Brivio F., Frost J. M., Skelton J. M., Jackson A. J., Weber O. J., Weller M. T., Goñi A. R., Leguy A. M. A., Barnes P. R. F., Walsh A. Lattice Dynamics and Vibrational Spectra of the Orthorhombic, Tetragonal, and Cubic Phases of Methylammonium Lead Iodide // *Phys. Rev. B.* 2015. № 92. P. 144308.
33. Leguy A. M. A., Goñi A. R., Frost J. M., Skelton J., Brivio F., Rodríguez-Martínez X., Weber O. J., Pallipurath A., Alonso M. I., Campoy-Quiles M., Weller M. T., Nelson J., Walsh A., Barnes P. R. F. Dynamic Disorder, Phonon Lifetimes, and the Assignment of Modes to the Vibrational Spectra of

- Methylammonium Lead Halide Perovskites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. № 18. P. 27051–27066.
34. Niemann R. G., Kontos A. G., Palles D., Kamitsos E. I., Kaltzoglou A., Brivio F., Falaras P., Cameron P. J. Halogen Effects on Ordering and Bonding of CH_3NH_3^+ in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) Hybrid Perovskites: A Vibrational Spectroscopic Study // *J. Phys. Chem. C.* 2016. № 120. P. 2509–2519.
35. Onoda-Yamamuro N., Matsuo T., Suga H. Calorimetric and IR Spectroscopic Studies of Phase Transitions in Methylammonium Trihalogenoplumbates (II) // *J. Phys. Chem. Solids.* 1990. № 51. P. 1383–1395.
36. Glaser T., Müller C., Sendner M., Krekeler C., Semonin O. E., Hull T. D., Yaffe O., Owen J. S., Kowalsky W., Pucci A., Lovrinčić R. Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. № 6. P. 2913–2918.
37. Pérez-Osorio M. A., Milot R. L., Filip M. R., Patel J. B., Herz L. M., Johnston M. B., Giustino F. Vibrational Properties of the Organic–Inorganic Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ from Theory and Experiment: Factor Group Analysis, First-Principles Calculations, and Low-Temperature Infrared Spectra // *J. Phys. Chem. C.* 2015. № 119. P. 25703–25718.
38. Sendner M., Nayak P. K., Egger D. A., Beck S., Müller C., Epping B., Kowalsky W., Kronik L., Snaith H. J., Pucci A., Lovrinčić R. Optical Phonons in Methylammonium Lead Halide Perovskites and Implications for Charge Transport // *Mater. Horiz.* 2016. № 3. P. 613–620.
39. La-o-vorakiat C., Xia H., Kadro J., Salim T., Zhao D., Ahmed T., Lam Y. M., Zhu J.-X., Marcus R. A., Michel-Beyerle M.-E., Chia E. E. M. Phonon Mode Transformation Across the Orthorhombic-Tetragonal Phase Transition in a Lead Iodide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: A Terahertz Time-Domain Spectroscopy Approach // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. № 7. P. 1–6.

40. Chen T., Foley B. J., Ipek B., Tyagi M., Copley J. R. D., Brown C. M., Choi J. J., Lee S.-H. Rotational Dynamics of Organic Cations in the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. № 17. P. 31278–31286.
41. Drużbicki K., Pinna R. S., Rudić S., Jura M., Gorini G., Fernandez-Alonso F. Unexpected Cation Dynamics in the Low-Temperature Phase of Methylammonium Lead Iodide: The Need for Improved Models // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. № 7. P. 4701–4709.
42. Pérez-Osorio M. A., Champagne A. Zacharias M., Rignanese G.-M., Giustino F. Van Der Waals Interactions and Anharmonicity in the Lattice Vibrations, Dielectric Constants, Effective Charges, and Infrared Spectra of the Organic-Inorganic Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *J. Phys. Chem. C.* 2017. № 121. P. 18459–18471.
43. Mattoni A., Filippetti A., Saba M. I., Caddeo C., Delugas P. Temperature Evolution of Methylammonium Trihalide Vibrations at the Atomic Scale // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. № 7. P. 529–535.
44. Baikie T., Fang Y., Kadro J. M., Schreyer M., Wei F., Mhaisalkar S. G., Graetzel M., White T. J. Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for Solid-State Sensitised Solar Cell Applications // *J. Mater. Chem. A.* 2013. № 1. P. 5628–5641.
45. Whitfield P. S., Herron N., Guise W. E., Page K., Cheng Y. Q., Milas I., Crawford M. K. Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide // *Sci. Rep.* 2016. № 6. P. 35685.
46. Kuzmenko A. B. Kramers-Kronig Constrained Variational Analysis of Optical Data // *Rev. Sci. Instrum.* 2005. № 76. P. 083108.
47. Vinogradov E. A., Mavrin B. N., Novikova N. N., Yakovlev V. A. Inverted Optical Phonons in Ion-Covalent Crystals // *Physics-Uspekhi.* 2009. № 52. P. 290–293.
48. Scott J. F., Porto S. P. S. Longitudinal and Transverse Optical Lattice Vibrations in Quartz // *Phys. Rev.* 1967. № 161. P. 903–910.

49. Gervais F. Infrared Dispersion in Several Polar-Mode Crystals // Opt. Commun. 1977. № 22. P. 116–118.
50. Davydov A. S. Theory of Molecular Excitons. New York: McGraw-Hill. 1962. 174 p.
51. Pisarev R. V., Boldyrev K. N., Popova M. N., Smirnov A. N., Davydov V. Yu., Bezmaternykh L. N., Smirnov M. B., Kazimirov V. Yu. Lattice Dynamics of Piezoelectric Copper Metaborate CuB_2O_4 // Phys. Rev. B. 2013. № 88. P. 024301.
52. Gervais F., Piriou B. Temperature Dependence of Transverse and Longitudinal Optic Modes in the α and β Phases of Quartz // Phys. Rev. B. 1975. № 11. P. 3944–3950.
53. Weinstein B. A., Zallen R. Pressure-Raman Effects in Covalent and Molecular Solids // Light Scattering in Solids IV, edited by Cardona M. and Güntherod G., Topics in Applied Physics. Berlin: Springer-Verlag. 1984. Vol. 54, P. 463–527.
54. Guyot Y., Grosvalet L., Champagnon B., Reny E., Cros C., Pouchard M. Grüneisen Parameters for Silicon Clathrates Determined by Raman Scattering // Phys. Rev. B. 1999. № 60. P. 14507–14509.
55. Kuzmenko A. B. Kramers-Kronig Constrained Variational Analysis of Optical Data // Rev. Sci. Instrum. 2005. № 76. P. 083108; [Электронный ресурс]: Guide to RefFIT software to fit optical spectra. URL: <https://reffit.ch/wp-content/uploads/2018/10/Manual.pdf> (дата обращения: 17.05.2020).
56. Sendner M., Nayak P. K., Egger D. A., Beck S., Müller C., Epping B., Kowalsky W., Kronik L., Snaith H. J., Pucci A., Lovrinčić R. Optical Phonons in Methylammonium Lead Halide Perovskites and Implications for Charge Transport // Mater. Horiz. 2016. № 3. P. 613–620.
57. Pérez-Osorio M. A., Milot R. L., Filip M. R., Patel J. B., Herz L. M., Johnston M. B., Giustino F. Vibrational Properties of the Organic–Inorganic Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ from Theory and Experiment: Factor Group

- Analysis, First-Principles Calculations, and Low-Temperature Infrared Spectra // *J. Phys. Chem. C*. 2015. № 119. P. 2570–2571.
58. Vinogradov E.A., Mavrin B.N.; Novikova N.N., Yakovlev V.A. Inverted Optical Phonons in Ion-Covalent Crystals // *Physics-Uspekhi*. 2009. № 3. P. 290–293.
59. Виноградов Е. А. Оптические фононы с отрицательной силой осциллятора // *УФН*. 2020. [в печати].
60. Rousseau D.J., Bauman R.P., Porto S. P. S. Normal Mode Determination in Crystals // *J. Raman Spectrosc.* 1981. № 1. P. 253–290.
61. Munson K.T., Swartzfager J.R., Asbury J.B. Lattice Anharmonicity: A Double-Edged Sword for 3D Perovskite-Based Optoelectronics // *ACS Energy Lett.* 2019. № 8. P. 1888–1897.
62. Poulet H., Mathieu J.P. Spectres de vibration et symétrie des cristaux. Paris.: Gordon and Breach. 1970. 438 p.
63. Knop O., Wasylishen R.E., White M.A., Cameron T.S., Oort M.J.M. Alkylammonium Lead Halides. Part 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) Perovskites: Cuboctahedral Halide Cages with Isotropic Cation Reorientation // *Can. J. Chem.* 1990. № 3. P. 412–422.
64. Xu Q., Eguchi T., Nakayama H., Nakamura N., Kishita M. Molecular Motions and Phase Transitions in Solid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) as Studied by NMR and NQR // *Z. Naturforsch.* 1991. № 3. P. 240–246.
65. Bakulin A.A., Selig O., Bakker H.J., Rezus Y.L.A., Müller C., Glaser T., Lovrincic R., Sun Z., Chen Z., Walsh A., Frost J.M., Jansen T.L.C. Real-time observation of organic cation reorientation in methylammonium lead iodide perovskites // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. № 18. P. 3663–3669.
66. Bernard G.M., Wasylishen R.E., Ratcliffe C.I., Terskikh V., Wu Q., Buriak J.M., Hauger T. Methylammonium Cation Dynamics in Methylammonium Lead Halide Perovskites: A Solid-State NMR Perspective // *J. Phys. Chem. A*. 2018. № 6. P. 1560–1573.

67. Gallop N.P., Selig O., Giubertoni G., Bakker H.J., Rezus Y.L.A., Frost J.M., Jansen T.L.C., Lovrincic R., Bakulin A.A. Rotational cation dynamics in metal-halide perovskites: Effect on Phonons and Material Properties // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. № 20. P. 5987–5997.
68. Fabini D.H., Hogan T., Evans H.A., Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G., Seshadri R. Dielectric and Thermodynamic Signatures of Low-Temperature Glassy Dynamics in the Hybrid Perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. № 3. P. 376–381.
69. Onoda-Yamamuro N., Matsuo T., Suga H. Calorimetric and IR spectroscopic studies of phase transitions in methylammonium trihalogenoplumbates (II) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 1990. № 12. P. 1383–1395.
70. Harwell J.R., Payne J.L., Sajjad M.T., Heutz F.J.L., Dawson D.M., Whitfield P.S., Irvine J.T.S., Samuel I.D.W., Carpenter M.A. // *Phys. Rev. Materials.* 2018. №. 6. P. 065404.
71. Wright A.D., Verdi C., Milot R.L., Eperon G.E., Pe'rez-Osorio M.A., Snaith H.J., Giustino F., Johnston M.B., Herz L.M. Electron-Phonon Coupling in Hybrid Lead Halide Perovskites // *Nat. Commun.* 2016. № 7. P. 11755.
72. Su J., Bai Y., Lei Y., Wang D., Lu D., Wang W.F., Zhong K. Optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystal // *Journal of Luminescence.* 2018. V. 199. P. 160–164.
73. Yi H.T., Irkhin P., Joshi P.P., Gartstein Y.N., Zhu X., Podzorov V. Experimental Demonstration of Correlated Flux Scaling in Photoconductivity and Photoluminescence of Lead-Halide Perovskites // *Phys. Rev. Appl.* 2018. № 10. P. 054016.
74. Fang H.H., Raissa R., Abdu-Aguye M., Adjokatse S., Blake G.R., Even J., Loi M.A. Photophysics of organic–inorganic hybrid lead iodide perovskite single crystals // *Advanced Functional Materials.* 2015. № 25. P. 2378–2385.
75. Phuong L.Q., Yamada Y., Nagai M., Maruyama N., Wakamiya A., Kanemitsu Y. Free carriers versus excitons in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin

- films at low temperatures: charge transfer from the orthorhombic phase to the tetragonal phase // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. № 13. P. 2316–2321.
76. Kong W., Ye Z., Qi Z., Zhang B., Wang M., Rahimi-Iman A., Wu H. Characterization of an abnormal photoluminescence behavior upon crystal-phase transition of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. № 25. P. 16405–16411.
77. Zhang C., Sun D., Yu Z.G., Sheng C.X., McGill S., Semenov D., Vardeny Z.V. Field-induced spin splitting and anomalous photoluminescence circular polarization in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films at high magnetic field // *Physical Review B.* 2018. № 13. P. 134412.
78. D’Innocenzo V., Grancini G., Alcocer M. J. P., Kandada A. R. S., Stranks S. D., Lee M. M., Lanzani G., Snaith H. J., Petrozza A. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites // *Nat. Commun.* 2014. № 5. P. 3586.
79. Davies C. L., Filip M. R., Patel J. B., Crothers T. W., Verdi C., Wriqth A. D., Milot R. L., Giustino F., Johnston M. B., Herz L. M. Bimolecular recombination in methylammonium lead triiodide perovskite is an inverse absorption process // *Nat. Commun.* 2018. № 9. P. 293.
80. Nandi P., Giri C., Joseph B., Rath S., Manju U., Topwal D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, A Potential Solar Cell Candidate: Structural and Spectroscopic Investigations // *J. Phys. Chem. A.* 2016. № 120. P. 9732–9739.
81. Barugkin C., Cong J., Duong T., Rahman S., Nguyen H. T., Macdonald D., White T. P., Catchpole K. R. Ultralow Absorption Coefficient and Temperature Dependence of Radiative Recombination of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite from Photoluminescence // *J. Chem. Phys. Lett.* 2015. № 5. P. 767–772.
82. Wu K., Bera A., Ma C., Du Y., Yang Y., Li L., Wu T. Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. № 16. P. 22476–22481.

83. Varshni Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors // *Physica*. 1967. № 1. P. 149–154.
84. Anikeeva V. E., Semenova O. I., Tereshchenko O. E. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystal growth, structure and composition // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. № 1124. P. 041008.
85. Huang W., Yue S., Liu Y., Zhu L., Jin P., Wu Q., Zhang Y., Chen Y., Liu K., Liang P., Qu S., Wang Z., Chen Y. Observation of unusual optical band structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite single crystal // *ACS Photonics*. 2018. № 4. P. 1583–1590.
86. Milot R. L., Eperon G. E., Snaith H. J., Johnston M. B., Herz L. M. Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Thin Films // *Adv. Func. Mater.* 2015. № 25. P. 6218–6227.
87. Hirasawa M., Ishihara T., Goto T. Exciton Features in 0-, 2-, and 3-Dimensional Networks of $[\text{PbI}_6]^{4-}$ Octahedra // *J. Phys. Soc. Jpn.* № 63. P. 3870–3879.
88. Katan C., Pedesseau L., Kepenekian M., Rolland A., Even J. Interplay of spin-orbit coupling and lattice distortion in metal substituted 3D tri-chloride hybrid perovskites // *J. Mater. Chem. A*. 2015. № 3. P. 9232–9240.
89. Foley B. J., Marlowe D. L., Sun K., Saidi W. A., Scudiero L., Gupta M. C., Choi J. J. Temperature dependent energy levels of methylammonium lead iodide perovskite // *Appl. Phys. Lett.* 2015. № 106. P. 243904.
90. Quarti C., Mosconi E., Ball J. M., D'Innocenzo V., Tao C., Pathak S., Snaith H. J., Petrozza A., Angelis F. D. Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2016. № 9. P. 155 – 163.
91. Soufiani A. M., Huang F., Reece P., Sheng R., Ho-Baillie A., Green M. A. Polaronic exciton binding energy in iodide and bromide organic-inorganic lead halide perovskites // *Appl. Phys. Lett.* 2015. № 107. P. 231902.