

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Ложкина Ольга Александровна

**Синтез и оптические свойства монокристаллов галогенидных
перовскитов и гетероструктур на их основе**

Научная специальность

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

канд. физ.-мат. наук

Капитонов Юрий Владимирович

Санкт-Петербург — 2023

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	9
1.1 Развитие технологии полупроводниковой электроники	9
1.2 Галогенидные перовскиты	12
1.2.1 Строение галогенидных перовскитов	13
1.2.2 Управление свойствами галогенидных перовскитов	14
1.2.3 Стабильность галогенидных перовскитов и фактор толерантности	18
1.2.4 Точечные дефекты галогенидных перовскитов	20
1.2.5 Электронное допирование галогенидных перовскитов	21
1.2.6 Синтез гетероструктур на основе галогенидных перовскитов ..	23
Глава 2. Теоретическая часть	27
2.1 Зонная структура полупроводника	27
2.1.1 Примеси и дефекты	29
2.1.2 Оптическое поглощение	29
2.2 Экситоны в полупроводниках	30
2.2.1 Экситонная фотолюминесценция	31
2.2.2 Фононные повторения в спектрах фотолюминесценции	32
Глава 3. Синтез образцов и методы исследования	34
3.1 Методы синтеза и пробободготовки исследованных веществ	34
3.1.1 Синтез монокристаллического MAPbBr ₃	34
3.1.2 Синтез монокристаллического Bi-допированного CsPbBr ₃ ..	34
3.1.3 Синтез монокристаллического Cs ₂ BiAgBr ₆	35
3.1.4 Синтез монокристаллического MAPbI ₃	36
3.1.5 Синтез порошков CsPbBr ₃ , допированных висмутом.	36
3.1.6 Синтез монокристаллов с гетеропереходом MAPbBr ₃ /CsPbBr ₃	37
3.2 Методы исследования	38

	Стр.
3.2.1 Сканирующая электронная микроскопия	38
3.2.2 Рентген-дифракционные методы исследования	40
3.2.3 Фотолюминесценция.	41
3.2.4 Рамановская спектроскопия	42
3.2.5 Фотоэлектронная спектроскопия.	42
3.2.6 Спектроскопия диффузного отражения света	43
Глава 4. Экспериментальные результаты и обсуждение	44
4.1 Подтверждение состава и структуры синтезированных монокристаллов галогенидных перовскитов	44
4.2 Низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов MAPbBr ₃ , CsPbBr ₃ , Cs ₂ AgBiBr ₆ и MAPbI ₃	45
4.3 Рамановская спектроскопия и фононные повторения монокристаллов галогенидных перовскитов	52
4.4 Исследование оптических свойств при электронном допировании .53	
4.5 Оптические свойства гетероструктуры на основе галогенидных перовскитов	59
Заключение	63
Список сокращений и условных обозначений	65
Список литературы	66
Список рисунков	79
Список таблиц	83
Приложение А Октаэдрический фактор μ и фактор толерантности τ для катионов В с неподеленной парой на валентной <i>s</i>-орбитали	84
Приложение Б Список использованных для синтеза материалов и реактивов	85

Введение

Современная полупроводниковая оптика построена на использовании ковалентных гетероструктур — монокристаллов с искусственными интерфейсами и систем пониженной размерности, обладающих уникальными оптическими свойствами. Эпитаксиальные методы получения таких структур чувствительны к вакууму, контролю температуры и чистоте исходных веществ, что определяет высокую энергоёмкость и стоимость производства. Ведутся поиски более дешёвых и эффективных материалов, то есть менее требовательных к дефектам роста и расположенных в востребованных видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Галогенидные перовскиты, исследованные в данной работе, имеют уникальную комбинацию мягкого и дешёвого химического синтеза и выдающихся оптических свойств: неподеленная электронная пара на валентной s -орбитали центрального атома металла в симметричном окружении галогенов является причиной необычного строения зонной структуры: сильный нижайший прямой переход обуславливает эффективное взаимодействие со светом — высокие коэффициент оптического поглощения и квантовый выход, а глубокие дефекты в запрещенной зоне имеют высокую энергию и, следовательно, малую вероятность образования и не снижают качество кристалла.

Разнообразие составов галогенидных перовскитов и возможность получения твердых растворов в широких интервалах концентраций позволяет получать материалы с заданными постоянной кристаллической решетки и шириной запрещенной зоны в интервале от ближнего инфракрасного до ближнего ультрафиолетового диапазона, а ионная природа материалов позволяет создавать гетерограницы между веществами со значительными различиями симметрии и размера пространственной ячейки без существенных искажений, в отличие от традиционных ковалентных полупроводников. Все это позволяет считать галогенидные перовскиты многообещающими средами для создания новых более дешёвых и эффективных приборов оптоэлектроники.

Целью данной работы является исследование возможности использования галогенидных перовскитов в качестве сред для создания приборов полупроводниковой оптоэлектроники.

Для достижения этой цели потребовалось решить следующие **задачи**:

1. Синтез монокристаллов галогенидных перовскитов MAPbBr_3 , CsPbBr_3 , MAPbI_3 $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$, а также CsPbBr_3 с различными концентрациями примеси Bi^{3+} .
2. Исследование фотолюминесценции монокристаллов галогенидных перовскитов при криогенных температурах.
3. Синтез монокристалла с гетеропереходом $\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3$ и исследование оптических свойств гетероперехода.

Научная новизна:

Оптическое качество синтезированных монокристаллов галогенидных перовскитов позволило впервые наблюдать в этом материале фононные реплики.

Впервые исследованы и соотнесены с фононными модами теоретического моделирования спектры рамановского рассеяния монокристаллов галогенидных перовскитов при гелиевых температурах.

Впервые получены разрешенные спектры фотолюминесценции $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$.

Впервые при гелиевых температурах получены хорошо разрешенные спектры фотолюминесценции допированных висмутом монокристаллов CsPbBr_3 и показано отсутствие влияния допирования на ширину и структуру запрещенной зоны.

Впервые создана структура с резкой гетерограницей двух галогенидных перовскитов.

Практическая значимость работы. Показана возможность создания методом осаждения из раствора полупроводниковых гетероструктур на основе ионных полупроводников — галогенидных перовскитов, и предложены конкретные примеры составов для конструирования систем пониженной размерности в востребованной видимой области спектра. Гетероструктуры на основе ковалентных полупроводников являются основой современной оптоэлектроники и обычно требуют крайне сложного и дорогого синтеза, чувствительного к температуре, вакууму и чистоте исходных веществ.

Методология и методы исследования. В работе осуществлен синтез галогенидных перовскитов кристаллизацией из растворов. Структура и состав полученных веществ подтверждены методами дифракции обратнорассеянных электронов и энергодисперсионного рентгеновского анализа. Основным методом исследования является низкотемпературная фотолюминесценция, дающая

информацию о запрещенной зоне полупроводника и количественную характеристику его качества.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В спектрах фотолюминесценции монокристаллов галогенидных перовскитов MAPbBr_3 , CsPbBr_3 и MAPbI_3 при криогенных температурах наблюдаются экситонные резонансы с шириной линии менее 1.5 мэВ.
2. Экситон-фононное взаимодействие в монокристаллах галогенидных перовскитов MAPbBr_3 , CsPbBr_3 и MAPbI_3 проявляется в виде фононных повторений в спектрах фотолюминесценции.
3. Межзонный переход в бессвинцовом двойном галогенидном перовските $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ является непрямым.
4. Гетеровалентное допирование CsPbBr_3 ионами Bi^{3+} не влияет на структуру валентной зоны и ширину запрещенной зоны материала.
5. Метод создания гетероструктур с гетеропереходом $\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3$ с помощью жидкофазного роста MAPbBr_3 на монокристаллической затравке CsPbBr_3 .

Достоверность полученных результатов обеспечена (1) современной приборной базой, с помощью которой выполнена работа, (2) результатами проверочных исследований, (3) согласием с опубликованными в литературе данными.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях и семинарах:

1. Lozhkina, O. Low inhomogeneous broadening of excitonic resonance in MAPbBr_3 single crystal. *6th International Conference on Semiconductor Photochemistry*, 2017
2. Elizarov, M. et al. Synthesis and Characterization of Double Perovskites. *6th International Conference on Semiconductor Photochemistry*, 2017
3. Kapitonov, Yu. et al. Phonon replicas in CsPbBr_3 and MAPbBr_3 single crystals. *3rd International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics*, 2017
4. Елизаров, М. В. И др. Влияния замещения свинца на висмут в перовските CsPbBr_3 . *XIX Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике*, 2017

5. Lozhkina, O. A. et al. Type-II heterojunction MAPbBr₃/CH₃NH₃PbBr₃. *5th International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2018»*, 2018
6. Шиловских, В. В. и др. Применение метода EBSD для решения минералогических и кристаллографических задач. *Двадцать четвертая научная молодежная школа имени профессора В. В. Зайкова «Металлогения древних и современных океанов - 2018»*, 2018

Личный вклад. Синтезированные образцы и экспериментальные результаты, представленные в работе, получены автором лично или при его непосредственном участии; автор принимал участие в постановке задач экспериментов, обработке, обсуждении, анализе и интерпретации экспериментальных результатов.

Работа выполнена при поддержке Мега-гранта правительства Российской Федерации № 14.Z50.31.0016 «Создание лаборатории «Фотоактивные Нанокompозитные Материалы» и гранта Российского научного фонда № 19-72-10034.

Работа выполнена на оборудовании ресурсных центров СПбГУ «Нанофотоника», «Геомодель», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Рентген-дифракционные методы исследования», «Центр исследования экстремальных состояний» материалов и конструкций и «Физические методы исследования поверхности».

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 3 печатных работах, 3 из которых изданы в журналах, включенных в систему цитирования Web of Science:

1. Lozhkina, O. A. et al. Low Inhomogeneous Broadening of Excitonic Resonance in MAPbBr₃ Single Crystals. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9 (2), 302-305. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b02979.
2. Lozhkina, O. A. et al. Microstructural analysis and optical properties of the halide double perovskite Cs₂BiAgBr₆ single crystals. *Chem. Phys. Lett.*, 2018, 694, 18–22. DOI: 10.1016/j.cplett.2018.01.031.
3. Lozhkina, O. A. et al. Invalidity of Band-Gap Engineering Concept for Bi³⁺ Heterovalent Doping in CsPbBr₃ Halide Perovskite *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9 (18), 5408-5411. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b02178

Все работы представлены в тезисах докладов, список которых приведён в предыдущем параграфе.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и двух приложений. Полный объём диссертации составляет

85 страниц с 33 рисунками и 4 таблицами. Список литературы содержит 133 наименования.

Содержание работы. Первая глава представляет собой литературный обзор структуры и физических свойств галогенидных перовскитов, а также прогноз управления этими свойствами путем изменения состава вещества. Во второй главе представлено теоретическое обоснование явления фотолюминесценции полупроводниковых кристаллов и описано, какая информация о свойствах вещества отображена в спектрах фотолюминесценции. В третьей главе перечислены методы синтеза и исследования изученных материалов - галогенидных перовскитов. Наконец, в четвертой главе представлены результаты исследования и проведено их обсуждение.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Развитие технологии полупроводниковой электроники

Подавляющее большинство устройств современной электроники изготавливаются из полупроводниковых материалов. Действие полупроводниковых приборов основано на электронных процессах в твердом теле. Свойства полупроводниковых материалов легко управляются добавлением примесей; проводимость полупроводников контролируется введением магнитного поля, облучением или механической деформацией, что делает полупроводники отличными сенсорами и успешно используется в разнообразных приборах.

Развитие полупроводниковой техники в первую очередь связано с работой У. Б. Шокли и М. Спаркса — изобретением биполярного транзистора^[1]. Реализация первой демонстрационной модели транзистора потребовала развития технологий плавки, очистки, легирования полупроводников и роста слоистой структуры, но в конечном счете привела к взрывному развитию полупроводниковой техники.

Позже Ж. Алферов разработал полупроводниковые гетероструктуры — кристаллы с искусственными границами раздела полупроводников различного состава и с различной шириной запрещенной зоны, использующие принципиально новые электронные явления в твердом теле. Серьезную проблему составлял поиск подходящих для гетероструктур материалов, так как одновременно должна соблюдаться совместимость тепловых, электрических, кристаллических и зонных свойств^[2]. Удачная комбинация была найдена в виде AlAs-GaAs. Арсенид галлия — прямозонный полупроводник (Рисунок 1.1с), устойчивый на воздухе, не гигроскопичный. Он обладает более высокой, чем у кремния, подвижностью электронов, радиационной стойкостью и более высокой напряженностью электрического поля пробоя. Главной его особенностью является устойчивый во всем диапазоне концентраций тройной раствор с арсенидом алюминия (Рисунок 1.1b). Параметры кристаллических решеток арсенида галлия и арсенида алюминия очень близки, но при этом ширины запрещенной зоны этих материалов значительно различаются (Рисунок 1.1a). Эти два фактора позволяют создавать полупроводники с заданной шириной запрещенной зоны, в соответ-

ствии с законом Вегарда контролируя состав тройного раствора, и создавать качественные гетерограницы двух полупроводников из-за согласования их кристаллических структур и вследствие этого малых механических напряжений. Кроме того, при концентрациях арсенида алюминия, не превышающих 45%, тройной раствор имеет зонную структуру с прямым переходом, что обеспечивает эффективное взаимодействие со светом, вследствие чего он широко применяется в оптоэлектронике^[3].

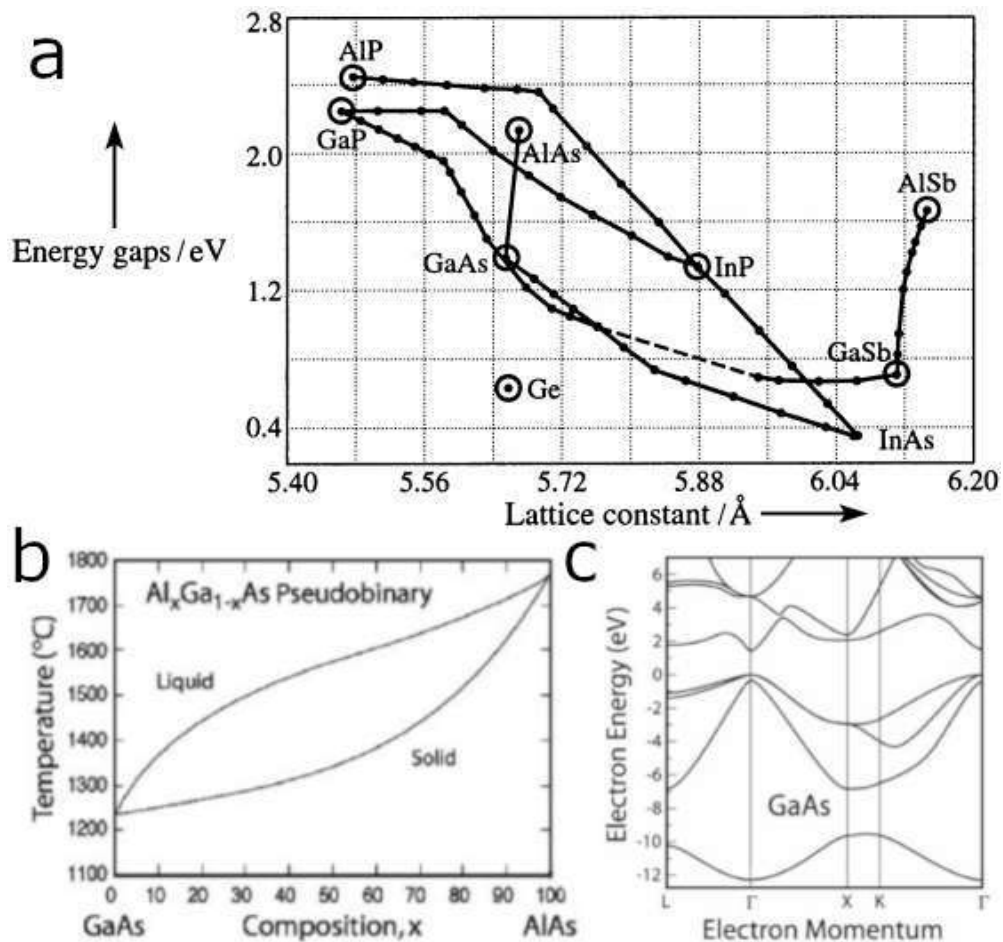


Рисунок 1.1 — Свойства зонной и кристаллической структур системы AlAs-GaAs: (a) зависимость ширины запрещенной зоны от параметров кристаллической решетки ковалентных полупроводников A3B5^[4], (b) фазовая диаграмма AlAs-GaAs^[3] и (c) зонная структура твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ^[3]

На основе гетеропереходов в системе AlAs-GaAs были исследованы новые фундаментальные физические явления односторонней инжекции и сверхинжекции, электронного и оптического ограничения, диагонального туннелирования через гетеропереход. Эти явления позволили разработать принципиально новые приборы: полупроводниковый лазер, работающий при комнатной температуре, высокоэффективные светодиоды, солнечные элементы и т. д.

Явления электронного и оптического ограничения привлекли интерес к созданию и исследованию двойных гетероструктур со сверхтонкими слоями, в которых проявляются эффекты размерного квантования. И вновь появилась проблема недостаточной химической чистоты и качества кристаллической структуры материалов. Технология эпитаксии, разработанная Дж. Р. Артуром и А. Чо^[5], является на сегодняшний день одним из базовых процессов технологии полупроводниковых приборов и интегральных схем. Эпитаксия — ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого, позволяет осаждать слои точной толщины с резкой и четкой границей соответствующих кристаллических решеток. Метод, позволяющий получить наиболее качественные гетероструктуры — молекулярно-пучковая эпитаксия, представляет собой вакуумное напыление тонких пленок на кристаллическую подложку. Рост структур осуществляется в сверхвысоком вакууме при специально подобранных температурах, препятствующих взаимной диффузии различных атомов для создания гетерограниц с резкими изменениями химического состава и электронной структуры на границе раздела, но обеспечивающих эффективную поверхностную диффузию для создания качественной бездефектной кристаллической структуры. Высокие требования предъявляются также к качеству кристаллической подложки и чистоте молекулярных источников роста: дефекты, создающие глубокие уровни, обычно являются центрами безызлучательной рекомбинации и приводят к резкому снижению оптического качества полупроводникового кристалла, подвижность и время жизни носителей резко снижаются при формировании в запрещенной зоне примесных уровней. Внутренние дефекты также определяют предел легирования структуры. Непосредственно во время роста параметры процесса можно контролировать методами эллипсометрии, электронной дифракции, масс-спектроскопии и Оже-спектроскопии. Таким образом, молекулярно-пучковая эпитаксия позволила создать высококачественные гетероструктуры со сверхтонкими слоями, исследование которых позволило раскрыть новые квантовые явления в твердом теле: двумерный электронный газ, ступенчатый вид плотности состояний, квантовый эффект Холла, резонансное туннелирование в структурах с двойным барьером и сверхрешетках, и другие, широко используемые в современной технике — более высокоэнергетических, мощных и эффективных полупроводниковых лазерах, транзисторах с двумерным электронным газом, резонансно-туннельных диодах, электрооптических модуляторах^[4].

Изготовление приборов на основе полупроводниковых гетероструктур включает в себя кроме непосредственно роста гетероструктуры процессы литографии, осаждения, травления, отжига, облучения и т. д. — производство современных чипов требует более 300 этапов обработки и представляет значительную опасность для здоровья, что связано в первую очередь с использованием токсичных веществ (тяжелые металлы, металл-органические прекурсоры, плавиковая кислота, органические растворители и другие)^[6].

Отдельной сложной технологической задачей является синтез полупроводниковых структур на основе нитрида галлия, используемого для изготовления коротковолновых источников излучения — в зеленой, синей и ближней УФ областях спектра^[7].

В связи со всем вышеизложенным, поиск новых полупроводниковых материалов, лишенных недостатков используемых в настоящее время кремния, германия, арсенида галлия и других, является актуальной задачей современной физики. Такими материалами могут стать галогенидные перовскиты.

1.2. Галогенидные перовскиты

Галогенидные перовскиты с общей формулой ABX_3 , где (где A^+ - объемный катион щелочного металла или органический катион, B^{2+} - катион центрального атома, X^- - анион галогена) на основе свинца и олова активно исследовались в 70-е годы, так как эти материалы выделялись среди соответствующих простых галогенидных солей окраской и высокой проводимостью, обусловленными высокосимметричным окружением металлов с неподеленной ns^2 парой, которая обычно искажает химическое окружение^[8—11].

Однако пристальное внимание эти материалы привлекли как фотопоглощающий материал для солнечных батарей после публикации Т. Миясаки в 2006 году, где гибридные органо-неорганические перовскиты $MAPbX_3$ ($MA^+ = CH_3NH_3^+$, $X^- = Br^-$) использовались в качестве красителя в солнечных батареях^[12], так как эти материалы обладают рядом выдающихся свойств, идеально удовлетворяющих нужды фотовольтаики: высокое оптическое поглощение в видимой области спектра при прямозонном характере электронной структуры и высокие подвижности и длины свободного пробега носителей обоих типов. Выращенные из

раствора монокристаллы демонстрируют длину свободного пробега носителей более 175 мкм ^[13] и подвижность $25 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ^[14], концентрацию ловушек 10^9 на см^3 ^[15] и радиационную ширину линии 1 мэВ ^[16]. Эффективность конверсии излучения в прототипах солнечных батарей на основе самого изученного и популярного на данный момент материала MAPbI_3 достигла 22% ^[17].

Эти свойства вместе с высоким квантовым выходом ^[18] также востребованы и в оптоэлектронике: уже представлены прототипы лазеров ^[19;20], источников света ^[21;22] и фотодетекторов ^[23—25] на основе галогенидных перовскитов.

1.2.1. Строение галогенидных перовскитов

Экстраординарная комбинация мягкого химического синтеза и выдающихся оптических свойств объясняется толерантностью данного материала к дефектам, которая является результатом необычной электронной структуры галогенидных перовскитов.

Рассмотрим строение перовскитов на примере MAPbI_3 , который, как и другие галогенидные перовскиты, имеет высокотемпературную высокосимметричную кубическую структуру. При температуре выше 330 К он имеет пространственную группу $Rm - 3m$: ионы свинца окружены шестью анионами йода с образованием октаэдров $[\text{PbI}_6]$, а катионы метиламмония занимают промежуточное двенадцатикоординированное положение $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ между этими октаэдрами (Рисунок 1.2) ^[26]. При понижении температуры симметрия кристалла также понижается — наблюдается переход в тетрагональную фазу $I4/mcm$, сопровождаемый слабым искажением октаэдров $[\text{PbI}_6]$ вокруг одной из осей. Дальнейшее понижение температуры ниже 160 К приводит к повороту октаэдров $[\text{PbI}_6]$ и искажению структуры в орторомбическую $Rnma$ ^[27].

Электронная структура материала является результатом взаимодействия орбиталей свинца и йода в структуре $[\text{PbI}_6]$: максимум валентной зоны (VBM) — разрыхляющими $\text{Pb } 6s$ и $\text{I } 5p$, а минимум зоны проводимости (CBM) образован разрыхляющими орбиталями $\text{Pb } 6p$ и $\text{I } 5p$ (Рисунок 1.3) ^[28;29]. В таком случае энергии образования глубоких дефектов в запрещенной зоне, влияющих на оптическое качество материала, велики. Такая зонная структура значительно отличается от большинства полупроводников, валентная зона которых состоит

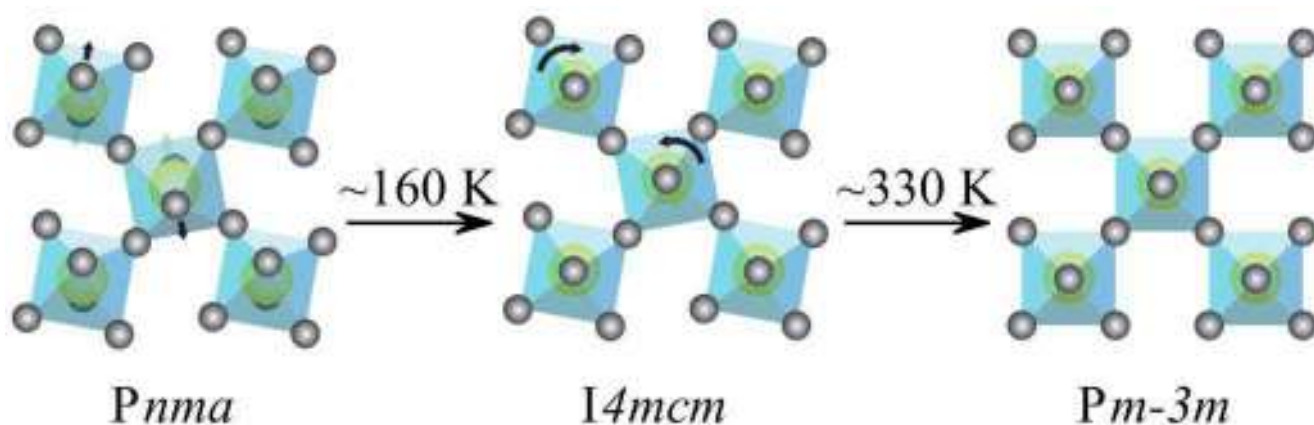


Рисунок 1.2 — Схема фазовых переходов $MAPbI_3$ при повышении температуры из искаженных орторомбической и тетрагональной в высокосимметричную кубическую фазу

в основном из связывающих орбиталей, а зона проводимости — из разрыхляющих. p -орбитали по сравнению с s сильнее локализованы и имеют большую плотность состояний, что приводит в случае галогенидных перовскитов к высокому оптическому поглощению.

Сильная разрыхляющая связь между $Pb\ 6s$ и $I\ 5p$ приводит к малым эффективным массам электронов и дырок, и, следовательно, к большой длине свободного пробега носителей. Комбинация симметрии перовскитов и неподеленной пары на s -орбитали приводит к сильному нижайшему прямому p - p переходу в отличие от более слабого p - s у традиционных светопоглощающих материалов $Cu(In,Ga)Se_2$ и $CdTe$ ^[30].

1.2.2. Управление свойствами галогенидных перовскитов

Электронные свойства галогенидных перовскитов определяются только взаимодействием электронных орбиталей катиона В и галогена Х, орбитали катиона А не вносят вклада в зонную структуру вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Катион А при этом косвенно управляет свойствами галогенидного перовскита, так как его размер влияет на форму октаэдров $[BX_6]$ и, вследствие этого, перекрытие атомных орбиталей В и Х. В соответствии с экспериментальными данными^[31;32], ширина запрещенной зоны перовскитов возрастает с увеличением степени ионности связи. Изменение размера катио-

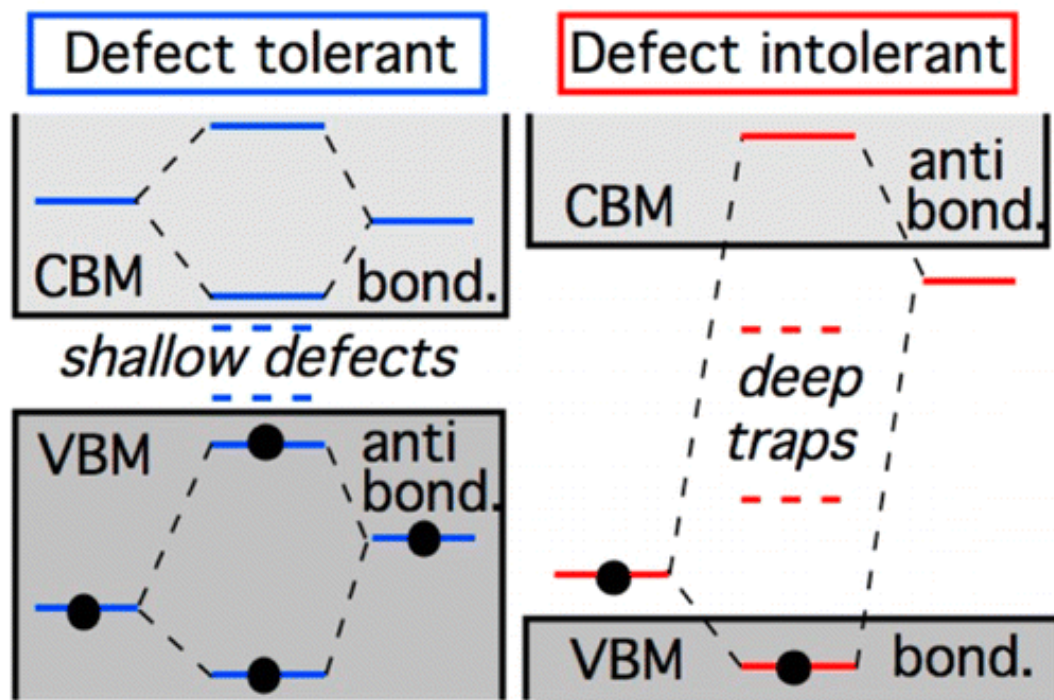


Рисунок 1.3 — Схемы молекулярных орбиталей толерантных и не толерантных к дефектам структур^[30]

на А может вести как к значительному сдвигу VBM и уменьшению ширины запрещенной зоны за счет укорачивания связи В-Х с уменьшением степени ее ионности, так и к небольшому увеличению ширины запрещенной зоны за счет поворота октаэдров $[BX_6]$ с увеличением длины связи и уменьшении симметрии (Рисунок 1.4)^[33;34]. Степень ионности связи также возрастает с увеличением радиуса и усилением металлических свойств катиона В и уменьшением радиуса катиона Х^[35]. Наличие неподеленной пары на валентной s -орбитали необходимо для сохранения оптических свойств материала, поэтому замещение в позиции В необходимы изоэлектронные свинцу элементы. К таким элементам в первую очередь относятся германий и олово, также была предложена стратегия замещения свинца двумя чередующимися гетеровалентными атомами-соседями в периодической таблице: In^+ , Tl^+ , Sb^{3+} и Bi^{3+} с образованием структуры эльпосолита $Fm - 3m$ (Рисунок 1.5)^[36]. Замещение свинца на гомовалентные (элементы группы 2 и группы 12) или гетеровалентные элементы других групп (элементы групп 1, 3, 11, 13 и 15), согласно теоретическому моделированию и экспериментальным данным, приводит чаще всего к непрямому характеру запрещенной зоны либо реже к слабому прямому переходу (Таблица 1)^[37].

Переходные металлы из-за d -сжатия имеют малый размер и образуют устойчивые кубические соединения только с ионами малого радиуса — Na^+ ,

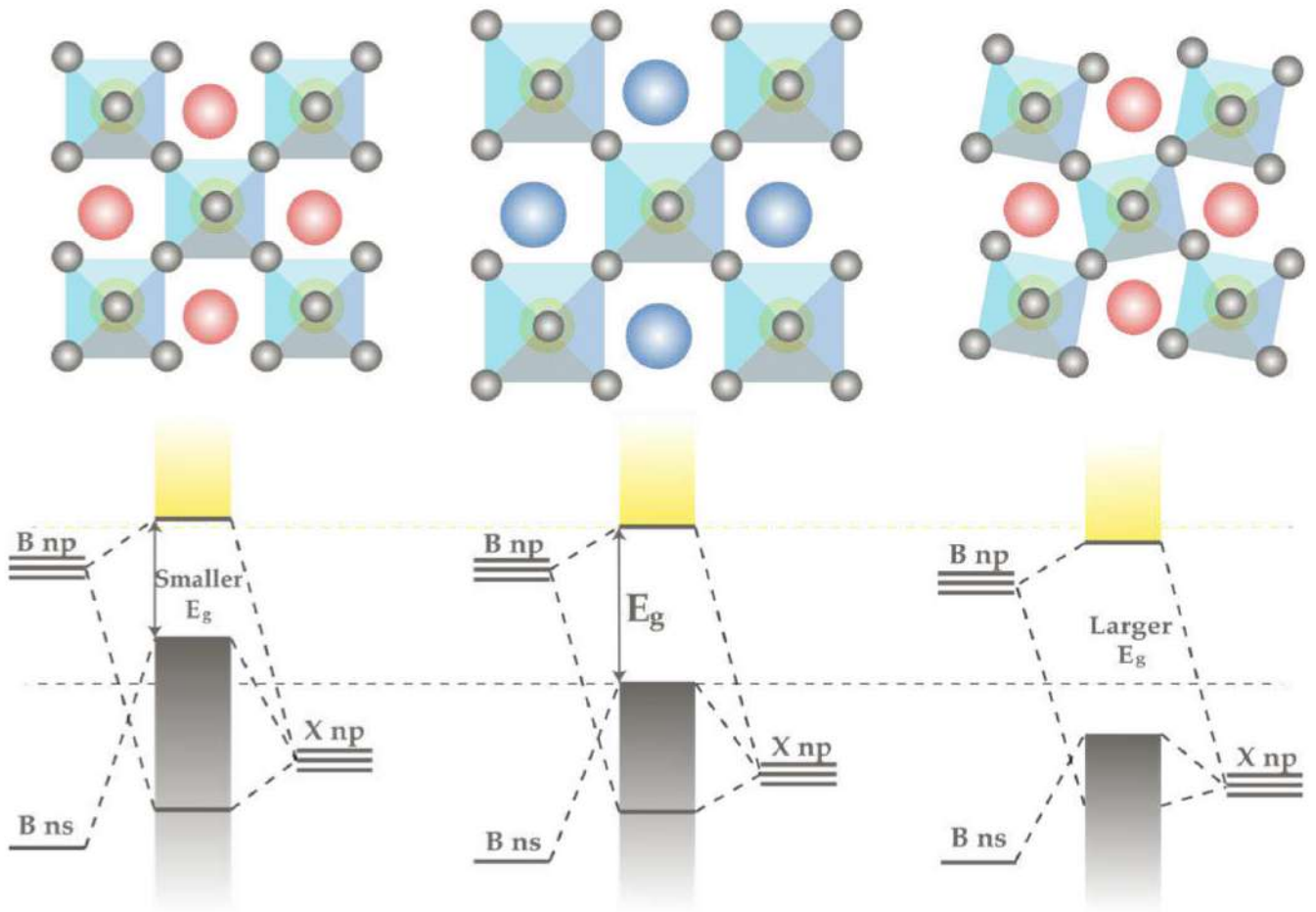


Рисунок 1.4 — Схема влияния уменьшения радиуса катиона А на ширину запрещенной зоны кубических галогенидных перовскитов (в центре)

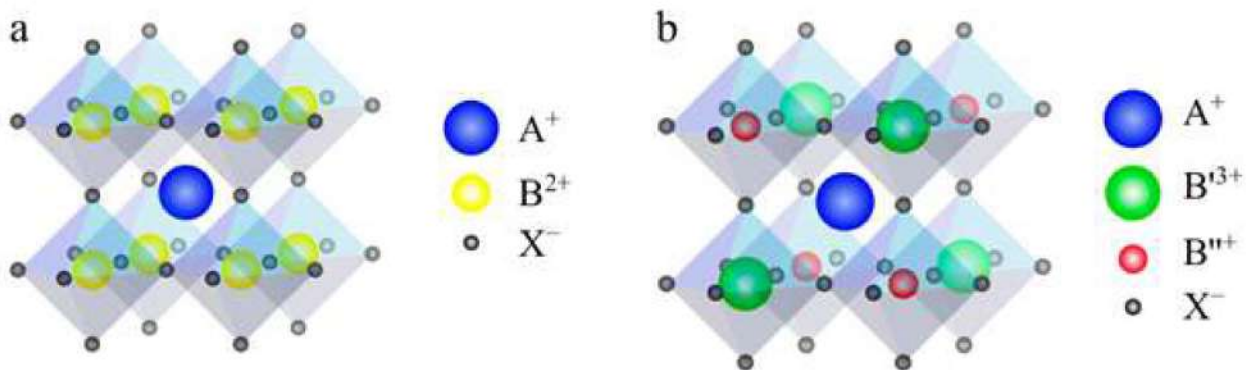


Рисунок 1.5 — Схема гетеровалентного замещения катиона В в галогенидных перовскитах, приводящая к структуре эльпасолита

K^+ , NH_4^+ , F^- [38]. Свойства этих материалов в большей степени определяются частично заполненными локализованными d -орбиталями, весьма разнообразны и требуют отдельного рассмотрения.

Твердые растворы, образованные замещением катиона В демонстрируют anomalous non-monotonic change of the width of the forbidden zone — ее значение

Таблица 1 — Теоретически предсказанные данные о структуре запрещенной зоны галогенидных перовскитов и нижайшем электронном переходе при замещении катиона В^[37]

В ²⁺		В ⁺ В ³⁺	Группа 3	Группа 13	Группа 15
Группа 2	Непрямой	Группа 1	Запрещенный прямой	Запрещенный прямой	Слабый прямой
Группа 12	Непрямой	Группа 11	Непрямой	Запрещенный прямой	Непрямой
Группа 12	Сильный прямой	Группа 13	Слабый прямой	Непрямой	Сильный прямой

принимает величину меньшую, чем у отдельных чистых веществ. Согласно [39], это вызвано двумя противоположными факторами: сильное для тяжелых атомов спин-орбитальное взаимодействие вызывает сужение запрещенной зоны, а вызываемое добавками искажение кристаллической решетки снижает симметрию и увеличивает ширину запрещенной зоны.

Частичное замещение аниона применяется для плавной модуляции ширины запрещенной зоны перовскитов, при этом изменение запрещенной зоны подчиняется линейному закону Вегарда^[40;41]. Плотность электронных состояний у дна зоны проводимости образована в большей степени орбиталями металла В, изменение его радиуса ведет к сдвигу СВМ, тогда как валентная зона образована в большей степени орбиталями галогена, и их замещение в большей степени сдвигает положение ВВМ. Кроме того, обнаружено, что частичное замещение ионов с образованием твердых растворов может в значительной степени улучшить стабильность соединений^[42—44].

Таким образом, модулируя состав перовскитов, можно отдельно управлять положениями СВМ, ВВМ, шириной запрещенной зоны и постоянной кристаллической решетки, в том числе получить значительную разницу ширин запрещенной зоны при близких постоянных кристаллической решетки, что является крайне привлекательным для эпитаксиального роста гетероструктур и конструирования систем пониженной размерности.

1.2.3. Стабильность галогенидных перовскитов и фактор толерантности

Для оценки устойчивости галогенидных перовскитов используются эмпирические октаэдрический и фактор толерантности. Общая формула галогенидных перовскитов ABX_3 (где A^+ - объемный катион щелочного металла или органический катион, B^{2+} - катион свинца или изоэлектронного атома, X^- - анион галогена, ионные радиусы ионов приведены в Таблица 2). Октаэдрический фактор показывает соответствие размера аниона шестикоординированному катиону B^{2+} и определяется как соотношение ионных радиусов $\mu = r_B/r_X$. Величина октаэдрического фактора для устойчивого октаэдрического окружения должна превышать величину 0,442.

Фактор толерантности структуры перовскита определяется как $\tau = \frac{r_A+r_X}{\sqrt{2}(r_B+r_X)}$ и для идеальной структуры равен 1. Устойчивыми предполагаются структуры, фактор толерантности которых лежит в пределах 0,85 — 1,11, причем кубические структуры ожидаются в интервале 0,9 — 1,0. Структуры с меньшими факторами толерантности обычно имеют искаженные тетрагональные и орторомбические структуры, а увеличение размера катиона А и увеличение фактора толерантности приводит сначала к большей устойчивости гексагональной структуры, а затем двумерных слоистых структур^[45;46].

В Таблица 2 указаны ионные радиусы элементов: чаще всего используемых для получения объемных перовскитов свинца, олова, галогенов и объемных однозарядных катионов, а также изоэлектронных свинцу элементов и пар. Для приведенных в таблице ионов были рассчитаны величины фактора толерантности и октаэдрического фактора (Приложение А), и, согласно полученным значениям, радиусы галлия, германия, мышьяка и сурьмы слишком малы для образования устойчивых перовскитных соединений.

Синтезировано большое количество галогенидных перовскитов на основе свинца с хлором, бромом и йодом в качестве аниона X и рубидием, цезием, метиламмонием и формамидием в качестве катиона А^[52—56]. Использование объемных органических катионов приводит к получению перовскитных материалов пониженной размерности, обладающих уникальными оптическими свойствами^[57;58].

Серьезную проблему представляют трудности получения и низкие устойчивости приведенных элементов в заданных степенях окисления: соединения Ga^+ , In^+ , Ge^{2+} и Sn^{2+} крайне неустойчивы по отношению к окислению^[59—62].

Таблица 2 — Ионные радиусы элементов для расчета октаэдрического фактора и фактора толерантности, красным отмечены галлий, германий, мышьяк и сурьма, обладающие слишком малым радиусом для образования устойчивых перовскитных соединений^[47—51]

A ⁺ , [Å]		B ⁺ , [Å]		B ²⁺ , [Å]		B ³⁺ , [Å]		X ⁻ , [Å]	
12-коорд-ый		6-коорд-ый		6-коорд-ый		6-коорд-ый		6-коорд-ый	
Rb ⁺	1,72	Ga ⁺	1,13	Ge ²⁺	0,73	As ³⁺	0,58	Cl ⁻	1,81
Cs ⁺	1,88	In ⁺	1,32	Sn ²⁺	1,02	Sb ³⁺	0,76	Br ⁻	1,96
MA ⁺	2,17	Tl ⁺	1,50	Pb ²⁺	1,19	Bi ³⁺	1,03	I ⁻	2,20
FA ⁺	2,53								

Синтез соединений олова (II) должен проводиться в присутствии восстановителей, а продукт обычно нестабилен даже в инертной атмосфере^[63]. Тем не менее, сообщено о синтезе и характеристике целого ряда оловянных галогенидных перовскитов^[64—66]. В работе Ю^[67] показана возможность регулирования ширины запрещенной зоны перовскита замещением свинца на олово.

Несмотря на малый размер германия и значения октаэдрического фактора и фактора толерантности, лежащие вне зоны устойчивости, синтезированы и исследованы соединения Ge²⁺ с брутто-формулой ABX₃ и различными искаженными кристаллическими решетками^[68—70]. В теоретической работе Ю^[71] предложен потенциально более устойчивый материал без свинца на основе смешанного Ge/Sn перовскита RbSn_{0.5}Ge_{0.5}I₃.

На данный момент единственный синтезированный галогенидный двойной перовскит, обладающий близкими к MAPbI₃ оптическими свойствами, — (MA)₂TlBiBr₆^[72], так как из-за высокой токсичности таллия его соединения не имеют практического применения. В работе Волонакиса^[73] показано, что устойчивость In⁺ к окислению возрастает с увеличением ионного радиуса катиона A⁺, и теоретически предположена устойчивость (Cs/MA/FA)₂InBiBr₆ двойных перовскитов. Также возможно частичное замещение атомов висмута в двойном перовските на атомы сурьмы с сужением ширины запрещенной зоны^[74].

1.2.4. Точечные дефекты галогенидных перовскитов

Дефекты в полупроводниковом кристалле оказывают существенное влияние на оптические и электрические свойства. Дефекты могут являться донорами или акцепторами, изменяя концентрацию носителей заряда, а также ловушками излучательной и безызлучательной рекомбинации, снижая квантовый выход фотoluminesценции и существенно уменьшая время жизни носителей.

В связи с этим, широко исследуется природа возникающих в галогенидных перовскитах дефектов с помощью первопринципных расчетов. Главной особенностью галогенидных перовскитов, как уже упоминалось, является толерантность к дефектам, следующая из их необычной зонной структуры, — дефекты с низкой энергией образования формируют в запрещенной зоне только мелкие уровни, тогда как глубокие дефекты имеют высокие энергии образования. Также галогенидные перовскиты отличаются возможностью контролировать тип проводимости кристалла от хорошего внутреннего полупроводника р-типа к хорошему n-типа, контролируя условия роста, т. е. химические потенциалы источников-галогенидов, так как главные донорные и акцепторные дефекты имеют близкие энергии образования. Среди возможных точечных дефектов перовскитов ABX_3 три вакансии (V_A, V_B, V_X), три межузельных (A_i, B_i, X_i) и шесть антиструктурных дефектов (A_B, B_A, A_X, B_X, X_A и X_B).

Теоретическое моделирование $MAPbBr_3$ показало, что энергии образования донорных дефектов выше а вероятность, следовательно, ниже, чем акцепторных, и для материала более свойственна собственная проводимость р-типа. Акцепторные уровни в основном расположены в валентной зоне, кроме Br_{Pb} , образующей мелкий уровень в запрещенной зоне. Донорные дефекты в основном формируют глубокие уровни с высокой энергией образования, кроме Pb_{MA} , образующего мелкий уровень (Рисунок 1.6a)^[75].

Расчеты для $CsPbBr_3$ показывают, что V_{Cs} , V_{Pb} , Cs_{Pb} и Br_{Cs} формируют неглубокие акцепторные уровни, а V_{Br} и Pb_{Cs} — донорные (≤ 100 мэВ) с невысокой энергией образования, Br_{Pb} формирует глубокий акцепторный уровень, но его энергия образования велика (Рисунок 1.6b)^[76].

В случае $MAPbI_3$ дефекты с низкими энергиями образования MA_i , V_{Pb} , MA_{Pb} , I_i , V_I и V_{MA} формируют неглубокие уровни в пределах 50 мэВ выше VBM

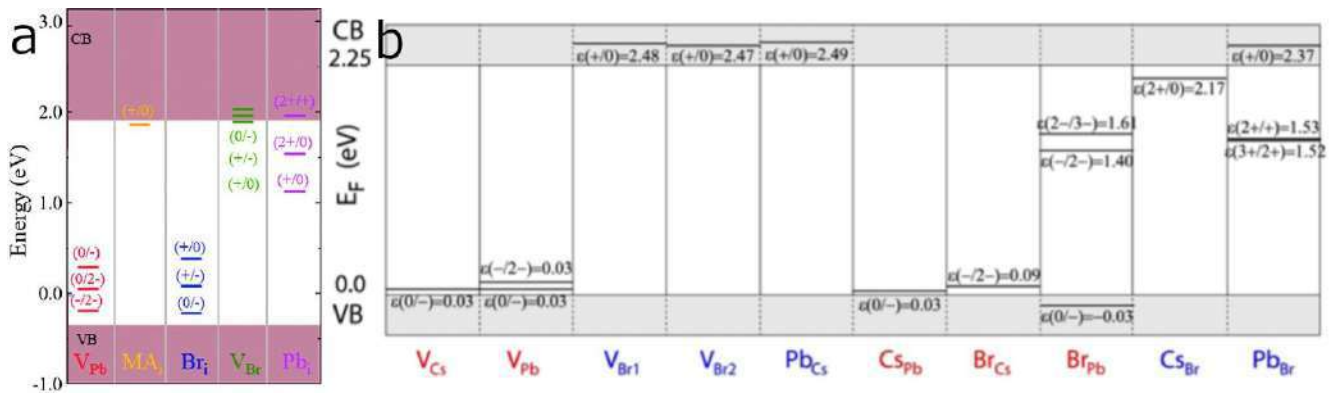


Рисунок 1.6 — Данные первопринципных расчетов об энергетическом положении точечных дефектов галогенидных перовскитов (a) MAPbBr_3 ^[77] и (b) CsPbBr_3 ^[76]

или ниже СВМ. Дефекты же, образующие глубокие уровни, I_{Pb} , I_{MA} , Pb_i , и Pb_I , имеют высокие энергии образования (Рисунок 1.7)^[78].

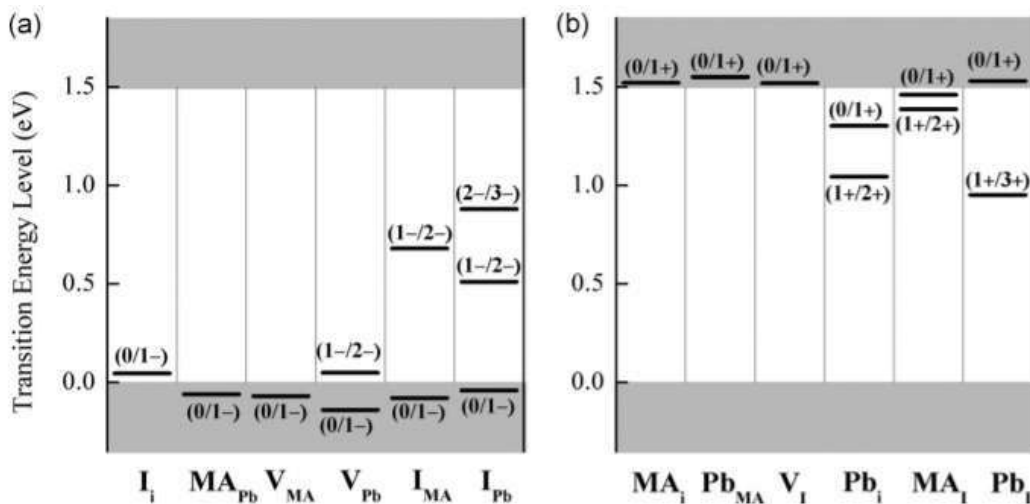


Рисунок 1.7 — Данные первопринципных расчетов об энергетическом положении точечных дефектов галогенидного перовскита MAPbI_3 ^[78]

1.2.5. Электронное допирование галогенидных перовскитов

В полупроводниковой технике широко используется электронное допирование для управления электрическими свойствами полупроводника. Введение примесей позволяет значительно увеличить концентрацию носителей заданного типа и, следовательно, проводимость. Представлен ряд работ, изучающих

возможность электронного допирования галогенидных перовскитов гетеровалентными катионами [79—84]. В теоретической работе Танга^[85] показано, что введение гетеровалентных примесей висмута и таллия в MAPbI_3 не изменяет зонную структуру полупроводника, приводя только к смещению уровня Ферми. Среди допантов наибольший интерес представляет висмут, имеющий то же, что и свинец электронное строение валентной оболочки ns^2np^0 , кроме того, находясь в высокосимметричном химическом окружении, он имеет сравнительно узкие ширины запрещенной зоны^[86], что важно для оптического применения допированных перовскитов. Висмут устойчив, безопасен и имеет близкий к свинцу ионный радиус (1,03 и 1,19 Å соответственно). В ряде работ^[84;87—91] изучаются галогенидные перовскиты, допированные висмутом, синтезированные из растворов. Концентрация висмута в продуктах линейно зависит в исследованном интервале от его концентрации в маточном растворе — висмут неохотно встраивается в кристаллическую решетку, но даже небольшие его концентрации (порядка 10^{17} атомов Bi на cm^3) резко изменяют цвет полученных кристаллов и увеличивает проводимость, превращая галогенидные перовскиты из собственных полупроводников р-типа^[15] в примесные n-типа (Рисунок 1.8). В ряде

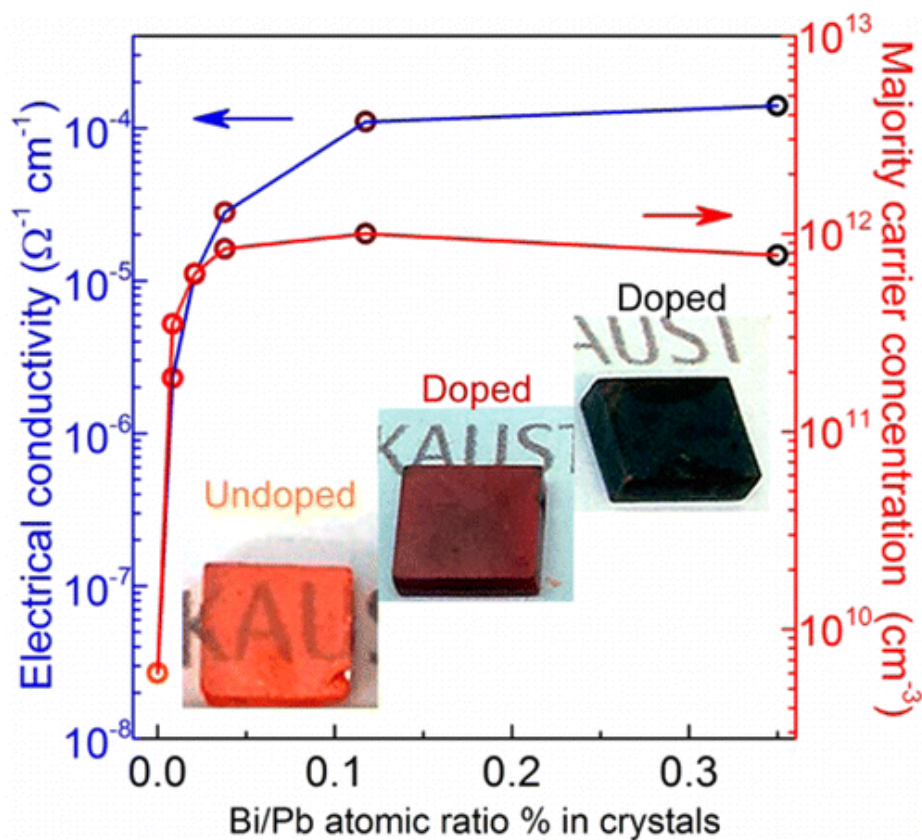


Рисунок 1.8 — Проводимость и концентрация основных носителей заряда в монокристаллах MAPbVr_3 , допированных висмутом^[84]

работ^[84;87;88] на основе этого изменения окраски по данным оптического поглощения сделаны выводы о значительном сужении ширины запрещенной зоны материалов при введении добавок висмута. Однако в других работах^[90;91] указана ошибка интерпретации полученных спектров — сдвиг поглощения в красную область вызван нарушением кристаллического порядка материалов, что выражается в спектрах поглощения в виде Урбаховских хвостов. Постоянство ширины запрещенной зоны показано непрямым методом спектроскопической эллипсометрии, а также с помощью фотолюминесценции и спектроскопии отражения. Некоторое ухудшение оптических свойств материала, проявляющееся в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции, вызвано образованием внутренних микронапряжений, на которых происходит неупругое рассеяние экситона, и образованием глубоких ловушек на встроившихся в кристаллическую структуру атомах висмута.

1.2.6. Синтез гетероструктур на основе галогенидных перовскитов

В отличие от упоминавшихся ковалентных полупроводников, перовскиты куда менее требовательны к условиям роста: монокристаллы и монокристаллические пленки высокого оптического качества получают выращиванием из расплава, осаждением из раствора или с помощью осаждения из газовой фазы^[92—99]. В виде объемных монокристаллов успешно получают тригалогеностаннаты цезия^[92;93], метиламмония и формаидия^[94] и тригалогеноплюмбаты в широком диапазоне замещения катионов и анионов^[95—99].

Ионная природа веществ позволяет наращивать материалы с заметным различием постоянных кристаллических решеток и симметрии друг на друге или на многочисленных промышленных подложках галогенидов щелочных металлов, имеющих подходящую кубическую структуру, большой диапазон постоянных кристаллической решетки и прозрачных в широком спектре излучения без искажения структуры вследствие химического смачивания поверхности^[99]. Напыление этих солей поверх готовых структур, кроме того, может защитить перовскиты, как известно, обладающие низкой устойчивостью к кислороду и влаге воздуха. Таким образом, использование перовскитов для получения гетероструктур должно приводить к материалам близкого качества при гораздо меньших

затратах времени, энергии и финансов. Однако следует иметь в виду высокую подвижность ионов галогенов, которая не позволяет создать резкую границу кристаллов с разными анионами в составе^[100].

Гетероструктуры на основе галогенидных перовскитов с границей раздела материалов с различными анионами синтезированы методами ионного обмена в системах $\text{MAPbCl}_3/\text{MAPbBr}_3$ и $\text{MAPbBr}_3/\text{MAPbI}_3$ ^[101;102] и инициированного лазерным излучением спиноподального распада смешанных соединений $\text{CsPbV}_{3-x}\text{I}_x$ и $\text{MAPbV}_{3-x}\text{I}_x$ ^[103]. В обоих случаях не наблюдается устойчивой резкой границы между материалами.

Эпитаксиальные монокристаллические пленки MAPbI_3 толщиной 200-300 нм на подложке KCl синтезированы методом спин-коатинга^[104].

В работе Чена^[99] представлены монокристаллические пленки CsSnBr_3 и CsPbBr_3 различной толщины на подложке NaCl . В работе Ванга^[105] произведено наращивание 5-200 нм монокристаллических пленок CsSnBr_3 на подложке NaCl методом реактивного осаждения из газовой фазы с *in situ* контролем дифракцией быстрых электронов с атомной точностью. Полученные пленки демонстрируют явный квантовый сдвиг относительно объемного материала.

Эпитаксиальное осаждение тонких пленок CsPbBr_3 на подложки CaF_2 и NaCl описано в работе Цзяна^[106].

Литературные данные касательно кристаллографических данных и ширины запрещенной зоны перовскитов различного состава, к сожалению, весьма противоречивы из-за сложностей синтеза и стабилизации веществ и изучения в подавляющем большинстве порошков и нанокристаллов исследуемых материалов. Попытка обобщить имеющиеся экспериментальные данные представлена на Рисунок 1.9.

Как видно на изображении, кристаллические решетки галогенидов натрия близки по размеру к галогенидным перовскитам, в следствие чего могут служить подложками для роста или защитным слоем от окисления и гидролиза.

Хлоридные перовскиты занимают узкую спектральную область в ближнем УФ диапазоне, вследствие чего малопригодны для создания гетероструктур и малоинтересны для задач оптоэлектроники. Бромидные и йодидные перовскиты имеют более широкое спектральное распределение в более удобной видимой и ИК областях спектра.

Твердые растворы замещения аниона и катиона А хорошо подчиняются закону Vegarda. Немонотонные нелинейные зависимости наблюдаются для

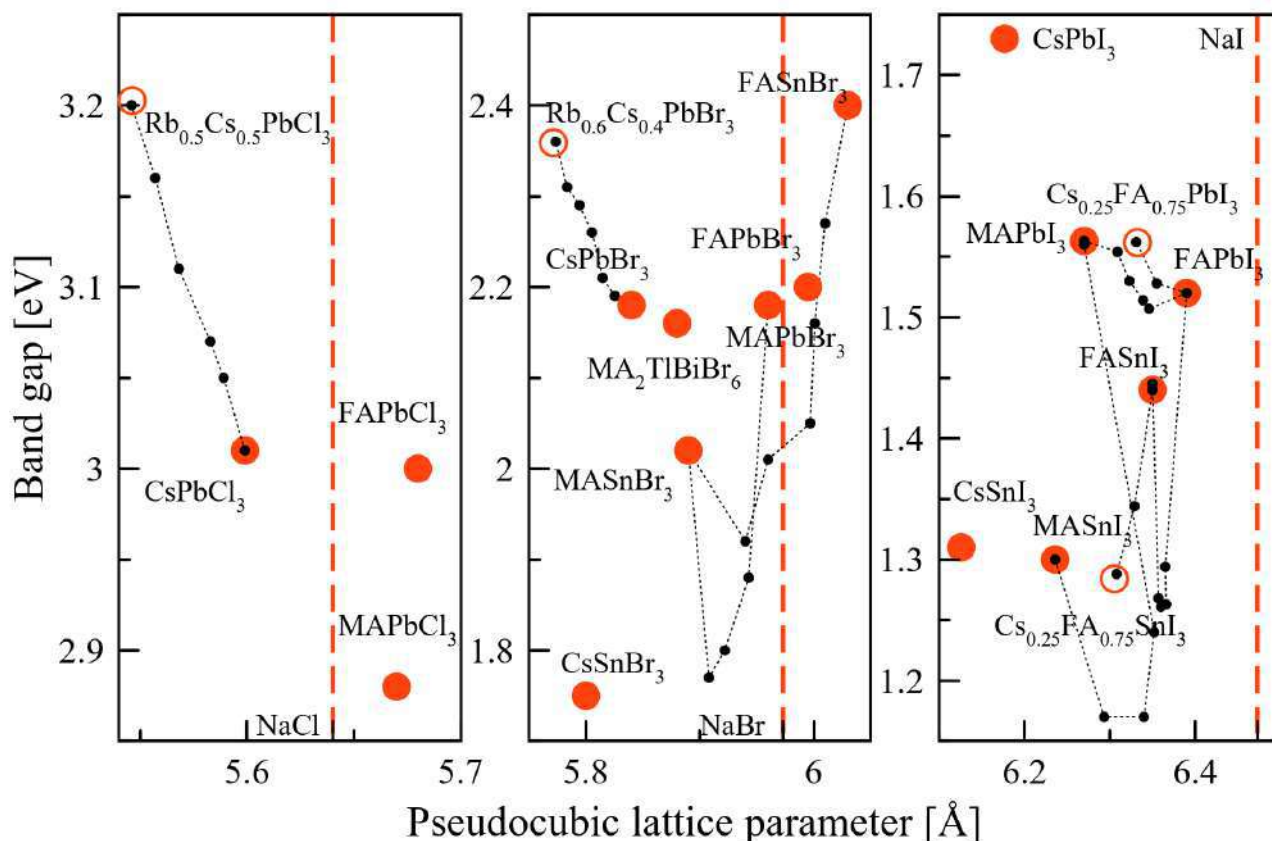


Рисунок 1.9 — Зависимости ширины запрещенной зоны от кубического (для структур $Pm-3m$ и $Fm-3m$) или псевдокубического (для структур $P4mm$, $Amm2$, $I4mcm$ и $Rnma$) параметров кристаллической ячейки. Красным пунктиром обозначены параметры ячейки NaCl, NaBr и NaI, которые могут служить в качестве подложки или сар layer, черным пунктиром — данные о твердых растворах данных соединений. График построен по данным ряда работ^[33;54;55;66;67;72;92;95;107—111]

твердых растворов замещения катиона В и позволяют модулировать ширину запрещенной зоны в еще более широком интервале — получать материалы более узкозонные, чем отдельные компоненты.

В случае гетероструктур на основе арсенида галлия-алюминия, энергетический зазор между запрещенными зонами соседних материалов не превышает 300 мэВ. Конкретными примерами материалов для изготовления гетероструктур на основе галогенидных перовскитов в случае бромидов могут быть в случае бромидов пары $CsSnBr_3$ ($a=5,8 \text{ \AA}$, $E_g=1,75 \text{ эВ}$) и $Rb_{0,3}Cs_{0,7}PbBr_3$ ($a=5,81 \text{ \AA}$, $E_g=2,26 \text{ эВ}$), и в случае йодидов $MASn_{0,5}Pb_{0,5}I_3$ ($a=6,34 \text{ \AA}$, $E_g=1,17 \text{ эВ}$) и $MA_{0,4}FA_{0,6}PbI_3$ ($a=6,34 \text{ \AA}$, $E_g=1,51 \text{ эВ}$) или $Cs_{0,15}FA_{0,85}PbI_3$ ($a=6,36 \text{ \AA}$, $E_g=1,53 \text{ эВ}$).

Таким образом, галогенидные перовскиты, являясь ионными полупроводниками с толерантной к дефектам зонной структурой, не требовательны к условиям синтеза и обладают при этом выдающимися оптическими и электрическими свойствами, востребованными для конструирования полупроводниковых приборов. Возможно управление типом и величиной электропроводности материала, а также отдельное управление положениями CBM, VBM, шириной запрещенной зоны в широком интервале и постоянной кристаллической решетки, что является крайне привлекательным для эпитаксиального роста гетероструктур и получения систем пониженной размерности.

Приведенные данные вызывают интерес относительно влияния изменения состава галогенидных перовскитов на их оптические свойства, что позволяет сформулировать следующие задачи:

1. Исследование оптических свойств монокристалла гибридного органо-неорганического галогенидного перовскита MAPbBr_3 .
2. Исследование влияния изменения состава на свойства галогенидных перовскитов.
3. Исследование возможности управления электрическими свойствами галогенидных перовскитов.
4. Создание полупроводниковой гетероструктуры на основе галогенидных перовскитов.

Глава 2. Теоретическая часть

2.1. Зонная структура полупроводника

Полупроводниковый кристалл может быть описан как набор одноэлектронных систем, упорядоченных в периодическую кристаллическую структуру. Используя приближение свободных электронов, можно не учитывать электрон-электронное взаимодействие, а электрон-остовное взаимодействие представить в виде периодического потенциала $V_{eff}(r)$ с периодом L . Таким образом, уравнение Шрёдингера принимает вид

$$H_0\psi(r) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (2.1)$$

В соответствии с теоремой Блоха, волновая функция электрона в полупроводнике в следствие периодического потенциала представляет собой модулированную плоскую волну:

$$\psi(r) = u_k(r) \cdot e^{ikr}, \quad (2.2)$$

где u_k — функция периодичности кристаллической решетки. Решение уравнения (Equation 2.1) вида волновой функции (Equation 2.2) показывает, что собственные значения лежат в двух разрешенных энергетических зонах: валентной и проводимости. Соотношение между энергией каждого разрешенного состояния и его волновым вектором k называется законом дисперсии $E(k)$ для валентной зоны (Рисунок 2.1):

$$E_v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} \quad (2.3)$$

и для зоны проводимости:

$$E_c = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c}, \quad (2.4)$$

где $m_{v,c}$ — эффективные массы электрона. Электроны подчиняются статистике Ферми-Дирака, и вероятность заполнения энергетического уровня полупроводника E в термическом равновесии

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}, \quad (2.5)$$

где k_B — постоянная Больцмана, а E_F — уровень Ферми.

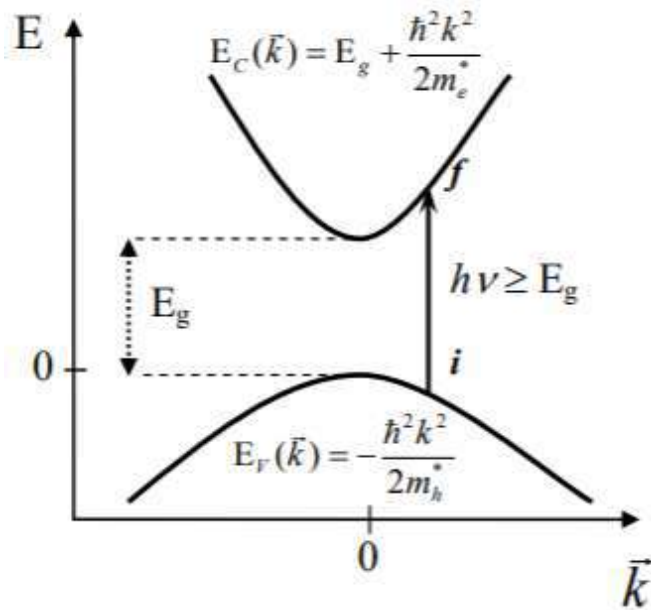


Рисунок 2.1 — Закон дисперсии для бесконечного полупроводникового кристалла^[112]

При поглощении света электроны могут быть заброшены из валентной зоны в зону проводимости, оставляя дырку (электронную вакансию). Внутризонная релаксация — термализация является быстрым процессом по сравнению с межзонной релаксацией, и в зонах устанавливается квазитермическое равновесие (Рисунок 2.2). Плотность состояний определяется как отношение доступного

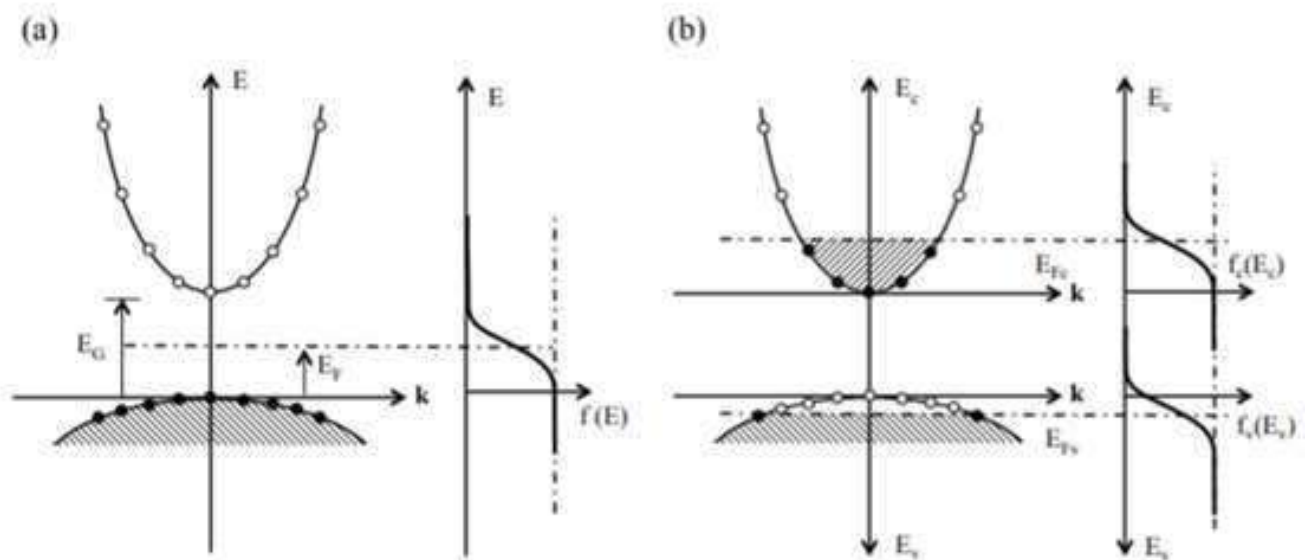


Рисунок 2.2 — Заполнение энергетических зон полупроводника при термическом (а) и квазитермическом (б) равновесии

объема к объему одного состояния и как функция энергии для параболического

закона дисперсии принимает вид:

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}, \quad (2.6)$$

то есть имеет корневую форму вблизи края зоны.

2.1.1. Примеси и дефекты

Примеси и дефекты изменяют энергетический спектр полупроводника: в случае, если концентрация примесей и дефектов $\rho_d \ll \left(\frac{1}{r_0}\right)^3, \left(\frac{1}{a_B}\right)^3$, где r_0 и a_B , соответственно, — радиус экранирования и боровский радиус примеси, в запрещенной зоне образуется узкий уровень энергии. Если между дефектами происходит кулоновское взаимодействие при $\rho_d \approx \left(\frac{1}{r_0}\right)^3$, то происходит классическое уширение примесного уровня. Если наблюдается туннелирование заряда между примесными уровнями при $\rho_d \approx \left(\frac{1}{a_B}\right)^3$, то образуется примесная зона. Квантовое уширение зависит в первую очередь от величины диэлектрической проницаемости полупроводника и может наблюдаться даже при небольших концентрациях примеси. При высоких концентрациях допирования $\rho_d > \left(\frac{1}{a_B}\right)^3$ примесные зоны объединяются с зонами собственных состояний с образованием хвостов Урбаха.

2.1.2. Оптическое поглощение

В соответствии с золотым правилом Ферми, при возмущении, оказываемым электромагнитной волной в дипольном приближении $H' = -eE_0 e^{i(k_{opt} \cdot r - 2\pi\nu t)}$, вероятность перехода между двумя состояниями квантовой системы E_1 и E_2 :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 1 | H' | 2 \rangle|^2 \rho = \frac{\pi^2}{\hbar^2} \left| \int \psi_2^* \left(-er \cdot E_0 e^{i(k_{opt} \cdot r)} \psi_1 dV \right) \right|^2 \delta \left(\nu - \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar} \right) \quad (2.7)$$

В таком случае вероятность перехода не равна нулю только если:

- энергия фотона совпадает с энергией перехода;

– волновые векторы удовлетворяют соотношению $k_2 = k_{opt} + k_1$, то есть $k_2 = k_1$ с учетом малой величины k_{opt} .

С учетом сохранения энергии и квазиимпульса,

$$E_0 = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.8)$$

а коэффициент оптического поглощения полупроводника при $E_g \ll T$

$$\alpha(\nu) = \frac{\pi^3 \nu}{\eta \epsilon_0 c h^3} \frac{\mu^2}{3} 2m^{3/2} \sqrt{h\nu - E_g}, \quad (2.9)$$

где μ — матричный элемент перехода.

При наличии хвостов Урбаха спектр поглощения вблизи края запрещенной зоны имеет экспоненциальную зависимость:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu - E_g}{k_B T}}. \quad (2.10)$$

2.2. Экситоны в полупроводниках

Образованные при поглощении излучения электрон-дырочные пары могут связываться благодаря кулоновскому взаимодействию, образуя экситоны Ванье-Мотта — слабо связанные коллективные возбуждения кристалла. Решая уравнение Шрёдингера для электрона и дырки

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\eta \epsilon |r_e - r_h|} \right] \Psi(r_e, r_h) = E \Psi(r_e, r_h), \quad (2.11)$$

получаем для соответствующих переменных $\Psi(R, r) = \varphi(R) \psi(r)$, $R = \frac{m_e r_e + m_h r_h}{m_e + m_h}$, $r = r_e - r_h$, $E = E_1 + E_2$ уравнение для свободного движения частицы

$$\frac{-\hbar^2}{2(m_e + m_h)} \nabla_R^2 \varphi(R) = E_1 \varphi(R) \quad (2.12)$$

и уравнение водородоподобной частицы

$$\frac{-\hbar^2 m_e m_h}{2(m_e + m_h)} \nabla_r^2 \psi(r) - \frac{e^2}{\eta \epsilon r} \psi(r) = E_2 \psi(r), \quad (2.13)$$

откуда радиус экситона:

$$r_e x = \frac{\eta \epsilon \hbar^2}{m_r e^2} \quad (2.14)$$

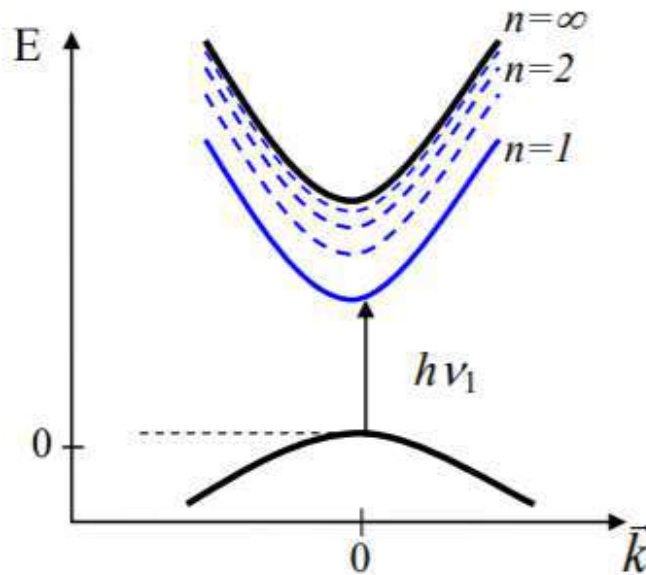


Рисунок 2.3 — Закон дисперсии экситона в полупроводнике^[112]

и энергии экситонных уровней:

$$E_n = \frac{e^2}{2\eta\epsilon r_{ex}} \frac{1}{n^2} = \frac{E_b}{n^2}. \quad (2.15)$$

Экситоны в объемных полупроводниках имеют низкие энергии связи экситона E_b относительно энергии теплового движения при комнатной температуре, однако при низких температурах край собственного поглощения полупроводника в значительной степени определяется экситонными эффектами: поглощение фотонов происходит с энергией $h\nu \geq E_g - E_b$ (Рисунок 2.3).

2.2.1. Экситонная фотолюминесценция

Избыточная энергия, вызванная оптическим поглощением, испускается в виде фотолюминесценции при рекомбинации неравновесных носителей. Люминесценция при межзонной рекомбинации не является процессом, обратным поглощению, так как в процессе люминесценции участвуют только термализованные носители заряда, в результате спектр люминесценции представляет собой узкую линию.

При излучательной аннигиляции свободного экситона в прямозонном полупроводнике испускается фотон с энергией $h\nu = E_g - \frac{E_b}{n^2}$ если один из носителей локализован на дефекте, то излучение при рекомбинации свободного экситона

оказывается сдвинуто в красную область (рекомбинация на ловушках Шокли-Рида-Холла).

Темп межзонной рекомбинации для полупроводников в состоянии термического равновесия можно представить как

$$I_{r_0} = \frac{\int_0^{\text{inf}} 8\pi n_0^2 \nu \alpha_g(\nu) d\nu}{c^2 \left[e^{\frac{h\nu}{k_b T}} - 1 \right]}, \quad (2.16)$$

где $\alpha_g(\nu)$ — коэффициент межзонного поглощения и n_0 — показатель преломления. При отклонении от состояния равновесия

$$I_r = \frac{(n + \Delta n)(p + \Delta p)}{np} I_{r_0}, \quad (2.17)$$

где n и p — равновесные концентрации электронов и дырок, откуда время излучательной рекомбинации, определяющее естественную ширину линии фотолюминесценции,

$$\tau \approx I_{r_0} \frac{np}{n + p}. \quad (2.18)$$

Ширина линии фотолюминесценции определяется временами радиационного и нерадиационного затухания. Первая величина описывает рассеяние на колебаниях кристаллической решетки, ее вклад зависит от температуры и вблизи 0 К в области рассеяния только на акустических фононах ширина линии в соответствии с теорией Ли и Котелеса^[113] зависит линейно от температуры, а экстраполяция на 0 К дает величину времени нерадиационного затухания, характеризующего качество материала. В случае непрямозонных полупроводников излучательная рекомбинация свободного экситона возможна только с участием фононов, что обусловлено законом сохранения квазиимпульса. Вследствие электрон-фононного взаимодействия аннигиляция экситонов сопровождается эмиссией фононов, что может приводить к появлению дополнительных полос фононных повторений, отстоящий от экситонной линии на энергии соответствующих фононов.

2.2.2. Фононные повторения в спектрах фотолюминесценции

Вне области резонансного экситонного поглощения в спектрах люминесценции наблюдаются линии, обусловленные частичным переносом энергии

между экситонами и колебаниями кристаллической решетки с образованием или поглощением фонона. Положение линий фононных повторений определяется законом сохранения энергии $\omega_{ph} = \omega_{exc} - m\omega_{LO}$, где m - целое число. Интенсивность линии фононного повторения зависит от функции экситон-фононного взаимодействия, которая в свою очередь определяется радиусами экситона и фонона, определяемого его длиной волны, а также соотношением эффективных масс электрона и дырки^[114].

Глава 3. Синтез образцов и методы исследования

3.1. Методы синтеза и пробободготовки исследованных веществ

Список использованных для синтеза реактивов и материалов указан в Приложении Б.

3.1.1. Синтез монокристаллического MAPbBr_3

Синтез осуществлялся по методике, описанной в работе Абдельхади^[84]. Кристаллизация осуществлялась из раствора, содержащего 1,2 М MABr и 1 М PbBr_2 , избыток MABr необходим, чтобы избежать выпадения осадка бромида свинца; для этого в мерную колбу на 10 мл помещались 1,344 г MABr и 3,670 г PbBr_2 , взвешенные на аналитических весах с точностью до 10^{-3} г. Порошки затем доводились до метки диметилформамидом и перемешивались до растворения. Полученный раствор фильтровался с помощью целлюлозного фильтра и помещался в 20 мл бюкс. Закрытый бюкс нагревали на водяной бане до 80°C и выдерживался в течение 4 часов. Образовавшиеся оранжевые монокристаллы вынимались из реакционной смеси и высушивались на воздухе до испарения растворителя, после чего помещались на хранение в эксикатор. Все поверхностные анализы (EDX, EBSD, PL) проводились на поверхностях свежего скола.

3.1.2. Синтез монокристаллического Vi -допированного CsPbBr_3

Синтез осуществлялся по методике, описанной в Динга^[115]. Кристаллизация осуществлялась из раствора, содержащего 1 М CsBr и 1 М PbBr_2 , недостаток бромида цезия необходим, чтобы избежать выпадения в осадок побочной фазы Cs_4PbBr_6 ; для этого в мерную колбу на 10 мл помещались 2,128 г CsBr и 3,670 г PbBr_2 , взвешенные на аналитических весах с точностью до 10^{-3} г. Для получе-

ния допированных образцов часть PbBr_2 была заменена BiBr_3 в соответствующих пропорциях (Таблица 3), для этого был получен раствор 0,3 М BiBr_3 , заданный объем которого помещался с помощью переменного микродозатора на 10-100 или 100-1000 $\mu\text{л}$ в колбу вместе с порошками бромидов.

Таблица 3 — Количества реагентов для синтеза допированных висмутом монокристаллов CsPbBr_3

$\text{Bi}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ в р-ре	m_{CsBr} [г]	m_{CsBr} [г]	V_{BiBr_3} [мл]
0 %	2,128	3,670	0
0,025 %	2,128	3,670	0,01
0,05%	2,128	3,670	0,02
0,5 %	2,128	3,670	0,20
1 %	2,128	3,633	0,40
2 %	2,128	3,597	0,80
5 %	2,128	3,487	2,00

Порошки затем доводились до метки диметилсульфоксидом и перемешивались до растворения. Полученный раствор фильтровался с помощью целлюлозного фильтра и помещался в 20 мл бюкс. Бюкс закрывался пленкой Parafilm, в которой иглой было проделано небольшое отверстие. Бюкс с реакционной смесью помещался в 100 мл бюкс, содержащий 20 мл 20% раствора этанола в воде. Емкость нагревалась до 40 °С на плитке и выдерживалась в течение двух суток. Образовавшиеся монокристаллы от желто-оранжевого до черного цвета вынимались из реакционной смеси и высушивались на воздухе до испарения растворителя, после чего помещались на хранение в эксикатор. Все поверхностные анализы (EDX, EBSD, PL, ARPES) проводились на поверхностях свежего скола.

3.1.3. Синтез монокристаллического $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$

Синтез осуществлялся по методике, описанной в работе Филипа^[116]. Кристаллизация осуществлялась из раствора, содержащего 2 М CsBr , 1 М AgBr и 1 М BiBr_3 . В мерную колбу на 10 мл помещались 4,256 г CsBr , 1,878 г AgBr и 4,487 г BiBr_3 , взвешенные на аналитических весах с точностью до 10^{-3} г. Порошки

затем доводились до метки 48% раствором HBr и перемешивались до растворения. Полученный раствор фильтровался с помощью целлюлозного фильтра и помещался в 20 мл бюкс. Закрытый бюкс нагревали в муфельном шкафу до 150°C, выдерживали 1 час, после чего плавно охлаждали со скоростью 10°C в час до комнатной температуры. Образовавшиеся темно-бордовые монокристаллы вынимались из реакционной смеси и высушивались на воздухе до испарения растворителя, после чего помещались на хранение в эксикатор.

3.1.4. Синтез монокристаллического MAPbI_3

Синтез осуществлялся по методике, описанной в работе Абдельхади^[84]. Кристаллизация осуществлялась из раствора, содержащего 1,2 М MAI и 1 М PbI_2 , избыток MAI необходим, чтобы избежать выпадения иодида свинца; для этого в мерную колбу на 10 мл помещались 1,344 г MABr и 3,670 г PbBr_2 , взвешенные на аналитических весах с точностью до 10^{-3} г. Порошки затем доводились до метки диметилформамидом и перемешивались до растворения. Полученный раствор фильтровался с помощью целлюлозного фильтра и помещался в 20 мл бюкс. Закрытый бюкс нагревали на водяной бане до 80 °C и выдерживался в течение 4 часов. Образовавшиеся черные монокристаллы вынимались из реакционной смеси и высушивались на воздухе до испарения растворителя, после чего помещались на хранение в эксикатор.

3.1.5. Синтез порошков CsPbBr_3 , допированных висмутом

Для получения порошков CsPbBr_3 использовался раствор с эквимолярными концентрациями прекурсоров-бромидов из расчета на 2 г готового продукта. Для получения допированных Bi^{3+} порошков часть PbBr_2 была заменена на 0,1 М раствор BiBr_3 в 48% HBr (Таблица 4), заданный объем которого помещался с помощью микродозатора на 2-20, 10-100 или 100-1000 μl в стакан вместе с порошками бромидов. Полученные навески и раствор BiBr_3 помещались в стеклянный стакан и заливались 50 мл 48% раствором HBr, и при постоян-

Таблица 4 — Количества реагентов для синтеза допированных висмутом монокристаллов CsPbBr₃

Bi ³⁺ /Pb ²⁺ в р-ре	m _{CsBr} [г]	m _{PbBr₂} [г]	V _{BiBr₃} [мл]
0 %	0,734	4,406	0
0,025 %	0,734	4,404	0,009
0,05%	0,734	4,402	0,017
0,5 %	0,734	4,382	0,170
1 %	0,734	4,356	0,345
2 %	0,734	4,316	0,690
5 %	0,734	4,184	1,725

ном помешивании при нагревании до 80°C доводились до растворения, после чего также при постоянном помешивании нагревались до 120°C и постепенно выпаривались до получения порошков от желтого до красно-коричневого цвета. Для изучения низкотемпературной фотолюминесценции порошки были смешаны с эпоксидной смолой Technovit и нанесены на поверхность пластин монокристаллического кремния, высушены при 50°C в сушильном шкафу, после чего были отполированы до плоской зеркальной поверхности с помощью алмазных паст различного диаметра.

3.1.6. Синтез монокристаллов с гетеропереходом MAPbBr₃/CsPbBr₃

Так как CsPbBr₃ не растворяется в растворе для осаждения MAPbBr₃, то для получения монокристалла с границей раздела фаз предварительно выращенный по описанной выше методике кристалл CsPbBr₃ был опущен в реакционную смесь для роста MAPbBr₃. Закрытый бюкс нагревали на водяной бане до 80°C и выдерживался в течение 4 часов. Образовавшиеся монокристаллы вынимались из реакционной смеси и высушивались на воздухе до испарения растворителя, после чего помещались на хранение в эксикатор. Все исследования гетерограницы производились на свежих сколах монокристалла.

3.2. Методы исследования

3.2.1. Сканирующая электронная микроскопия

Метод сканирующей электронной микроскопии (Scanning Electron Microscopy, SEM) основан на взаимодействии ускоренного пучка электронов с образцом. При взаимодействии первичного пучка с образцом происходят многократные акты рассеяния и поглощения электронов в каплеобразной области у поверхности образца, размер которой определяется плотностью энергией пучка и плотностью материала образца и имеет размеры до единиц микрометров в глубину (Рисунок 3.1а). Пространственное разрешение метода зависит от магнитной оптики, энергии первичного пучка и свойств исследуемого образца и может достигать долей нанометра.

При взаимодействии ускоренных электронов с веществом происходят рассеяние и ионизация. Изучение паттернов упруго отраженных от плоского образца электронов — дифракции обратнорассеянных электронов (Electron Backscatter Diffraction, EBSD), дает информацию о кристаллическом строении вещества. Кроме того, рассеянный электрон может покинуть поверхность образца после многократных соударений, которые приводят к потерям энергии и отклоняют его от первоначального направления. Интенсивность обратнорассеянных электронов таким образом, несет информацию о массе рассеивающих атомов и, следовательно, о фазовом контрасте. При ионизации вещества ускоренным электронным пучком рождаются вторичные электроны, происходящие в основном из электронов проводимости металлов и валентных оболочек полупроводников и диэлектриков (Рисунок 3.1b). Энергия вторичных электронов значительно ниже обратнорассеянных, а глубина выхода, следовательно, меньше, поэтому анализ вторичных электронов несет информацию о топологии поверхности.

Ионизация с внутренних оболочек за собой релаксацию в виде испускания Оже-электрона для легких атомов или характеристического рентгеновского излучения для тяжелых атомов (Рисунок 3.1c). Так как Оже-электроны имеют очень малую глубину выхода (порядка 1 нм), то их детектирование имеет смысл только в условиях сверхвысокого вакуума и на практике в электронных микроскопах не осуществляется крайне редко. Глубина выхода рентгеновского излучения значи-

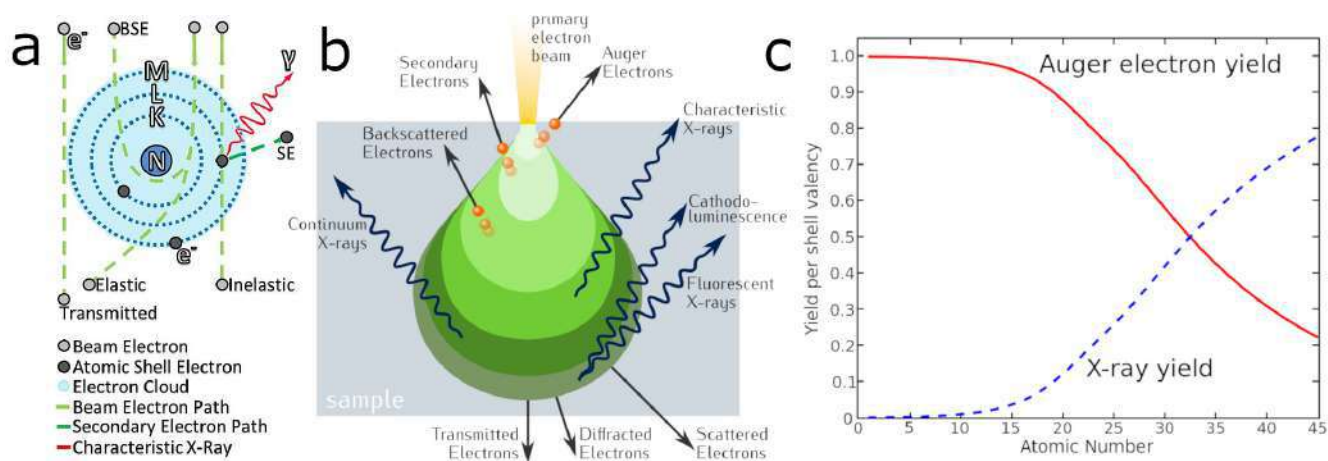


Рисунок 3.1 — Взаимодействие пучка электронов с веществом^[117]: (а) Типы взаимодействия электронов с веществом, (b) модель области взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца и (c) вероятности Оже- и рентгеновской релаксации^[117]

тельно больше, поэтому его детектирование несет информацию об элементном составе всей области взаимодействия первичного пучка с образцом (несколько μm^3) и широко используется для анализа.

Существует две разновидности анализа характеристического рентгеновского излучения в SEM: энергодисперсионный (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) и волнодисперсионный анализ (Wavelength-disperse X-ray Spectroscopy, WDS). EDX предполагает быстрое сканирование в широком диапазоне длин волн с помощью фотоэлектронного умножителя, тогда как в случае WDS узкий участок спектра разлагается на дифракционной решетке с получением разрешенных линий. WDS анализ используется для прецизионных количественных измерений и при наложении спектральных линий.

Представленные в данной работе исследования проводились с использованием электронного микроскопа Hitachi S-3400N с приставками Oxford Instruments X-Max 20 для энергодисперсионного анализа, Inca Wave 500 System для волнодисперсионного анализа и AZtecHKL Channel 5 для дифракции обратнорассеянных электронов.

3.2.2. Рентген-дифракционные методы исследования

Рентген-дифракционные методы исследования основаны на рэлеевском рассеянии рентгеновского излучения на атомах вещества. Вторичное излучение имеет ту же длину волны и фазу, поэтому лучи, рассеянные атомами, могут интерферировать. Так как расстояния между атомными плоскостями в кристаллах сравнимы с длинами волн рентгеновских лучей, кристаллы как материалы с трансляционной симметрией могут служить дифракционными решетками, разлагающими первичный пучок.

Рентгеноструктурный анализ позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя размеры и форму пространственной ячейки. Используются две основные методики анализа: метод Лауэ применяется для монокристаллов и метод Дебая-Шеррера для поликристаллов и порошковых образцов.

Облучая неподвижный монокристалл по методу Лауэ рентгеновским пучком, получают дифракционную картину, состоящую из отдельных пятен; ее анализ позволяет определить элементы симметрии кристалла и его ориентировку. При последующем вращении вокруг выбранной оси получают дифракционную картину, в которой пятна расположены в параллельных слоевых линиях, образованных отражением от атомных плоскостей. Анализ этой дифракционной картины позволяет прецизионно определить координаты атомов в кристалле.

В случае порошковой дифракции по методу Дебая, рентгеновский луч, проходя сквозь вращающийся поликристаллический образец, образует на перпендикулярной плоскости серию концентрических окружностей. По полученной зависимости интенсивности излучения от угла рассеяния можно определить детальное расположение атомов в элементарной ячейке и межплоскостные расстояния.

Представленные в данной работе исследования проводились с использованием монокристаллического дифрактометра Xcalibur Eos, настольного порошкового дифрактометра Bruker D2 Phaser и дифрактометра высокого разрешения Bruker D8 Discover.

3.2.3. Фотолюминесценция

При возбуждении полупроводника излучением, длина волны которого превосходит величину его запрещенной зоны, электроны из валентной зоны переходят в зону проводимости и термализуются на ее дне. При обратном переходе в случае прямозонного полупроводника возникает спонтанное некогерентное излучение, по длине волны равное энергетическому зазору запрещенной зоны. При низких температурах главный канал излучательной релаксации — рекомбинация экситонов. Кроме того, при взаимодействии свободного экситона с дефектами кристалла, так называемыми ловушками, является выгодным процессом и в случае рекомбинации в спектрах фотолюминесценции выражается в дополнительном красном сдвиге полос излучения. В случае безызлучательной рекомбинации на ловушках интенсивность фотолюминесценции уменьшается.

Интенсивность излучения, вызванного рекомбинацией свободного экситона, имеет сверхлинейную зависимость от мощности оптической накачки, описываемую в двухчастичном приближении, тогда как в случае, когда число ловушек значительно превышает концентрацию носителей заряда, интенсивность излучения рекомбинации экситона зависит от накачки линейно и описывается в квазиодночастичном приближении.

Изучение затухания интенсивности линии рекомбинации свободного экситона в соответствии с теорией Аррениуса для процессов с энергией активации позволяет узнать величину энергии связи экситона.

Таким образом, в области низких температур, когда линии фотолюминесценции имеют малую ширину и хорошо разрешимы, спектры дают информацию о типе зонной структуры полупроводника, количественную информацию о его качестве, ширине его запрещенной зоны, энергии связи экситона и излучательной рекомбинации на ловушках.

Представленные в данной работе исследования проводились с использованием гелиевых криостатов замкнутого цикла Cryogenics CFM-7TS-H2-CFVTI-25-0 и Montana Cryostation при возбуждении 405, 425 и 532 нм CW-лазерами и спектрометра Horiba iHR550 с CCD-матрицей, охлаждаемой жидкий азотом.

3.2.4. Рамановская спектроскопия

С точки зрения классической теории, неупругое рамановское рассеяние возникает при взаимодействии вещества с возбуждающим излучением: монохроматический свет индуцирует электронную поляризацию и рассеивается с начальной частотой ν_0 (рэлеевское рассеяние, подавляющая часть) и с частотами $\nu_0 \pm \nu_1$, где ν_1 — собственная частота колебания вещества. Длина волны возбуждающего излучения обычно выбирается в области прозрачности образца, чтобы избежать возникновения фотолюминесценции, имеющей гораздо больший квантовый выход.

Метод широко используется для химического анализа и изучения более тонких эффектов взаимодействия между атомами вещества.

Представленные в данной работе исследования выполнены с использованием рамановского спектрометра исследовательского класса Horiba T64000 с тройным монохроматором и Пелтье-охлаждаемой CCD-матрицей и криокуветой для образцов, охлаждаемой гелием.

3.2.5. Фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронная спектроскопия — поверхностный метод исследования твердых веществ, основанный на явлении фотоэффекта. Анализ распределения по энергии фотоэлектронов, выбитых с поверхности твердого тела рентгеновским или ультрафиолетовым излучением, несет информацию об электронных состояниях, колебательных и вращательных уровнях. Из-за высокой частоты ионизирующего излучения и энергии испускаемых электронов, изучение фотоэмиссии является одной из наиболее чувствительных и точных методик измерения энергий и форм электронных состояний и молекулярных и атомных орбиталей, а также обнаружения веществ в следовых количествах.

Представленные в данной работе исследования выполнены с использованием научно-исследовательской платформы Nanolab, оснащенной аналитическим модулем фотоэлектронной спектроскопии.

3.2.6. Спектроскопия диффузного отражения света

Спектроскопия диффузного отражения света — методика, основанная на сборе и анализе рассеянного видимого и ИК света. Она используется для изучения мелких частиц и порошков, а также шероховатых поверхностей, причем требует минимум пробоподготовки.

При попадании излучения на образец, оно может быть отражено от поверхности или пропущено веществом. После многочисленных актов отражения-пропускания, излучение собирается сферическим зеркалом и фокусируется на детекторе, анализ излучения несет информацию о поглощении образца.

Представленные в данной работе исследования выполнены с использованием спектрофотометра Perkin Elmer LAMBDA 650 UV/Vis.

Глава 4. Экспериментальные результаты и обсуждение

4.1. Подтверждение состава и структуры синтезированных монокристаллов галогенидных перовскитов

Результаты, представленные в разделах 4.1, 4.2 и 4.3 опубликованы в работах автора^[16;118].

В ходе исследования произведен синтез одного из самых популярных на данный момент галогенидных перовскитных материалов общей формулы ABX_3 — трибромоплюмбата метиламмония $MAPbBr_3$, а также продуктов замещения ионов в его составе.

Фактор толерантности $MAPbBr_3$ равен $\tau=0,93$, близок к единице, что объясняет его высокую устойчивость и простоту синтеза. Вещество переходит в высокотемпературную высокосимметричную кубическую фазу уже при 230 К^[119].

Замена катиона A на менее крупный цезий с образованием $CsPbBr_3$ приводит к искажению структуры, фактор толерантности падает $\tau=0,85$ и при комнатной температуре вещество существует в орторомбической фазе, а переход в кубическую через тетрагональную наблюдается только при 370 К^[119].

Влияние замены катиона свинца в положении B изучалось при его замещении на гетеровалентную пару Ag^+Bi^{3+} с образованием соединения $Cs_2BiAgBr_6$, имеющего кубическую кристаллическую решетку при комнатной температуре, рассчитанные факторы толерантности для катионов серебра и висмута соответственно $\tau_{Ag}=0,84$ и $\tau_{Bi}=0,89$. По данным монокристаллического рентген-дифракционного анализа, полученные монокристаллы имеют структуру эльпасолита $Fm - 3m$ с постоянной кристаллической решетки $a = 11.197(1) \text{ \AA}$.

Замена аниона X на более крупный ион йода с образованием $MAPbI_3$ также приводит к искажениям кристаллической симметрии, фактор толерантности структуры составляет $\tau=0,91$, и переход в кубическую фазу наблюдается только при 330 К^[26]. Микрофотографии синтезированных монокристаллов представлены на Рисунок 4.1.

Структура и состав полученных монокристаллов были подтверждены методами дифракции обратнорассеянных электронов и энергодисперсионного анализа (Рисунок 4.2).

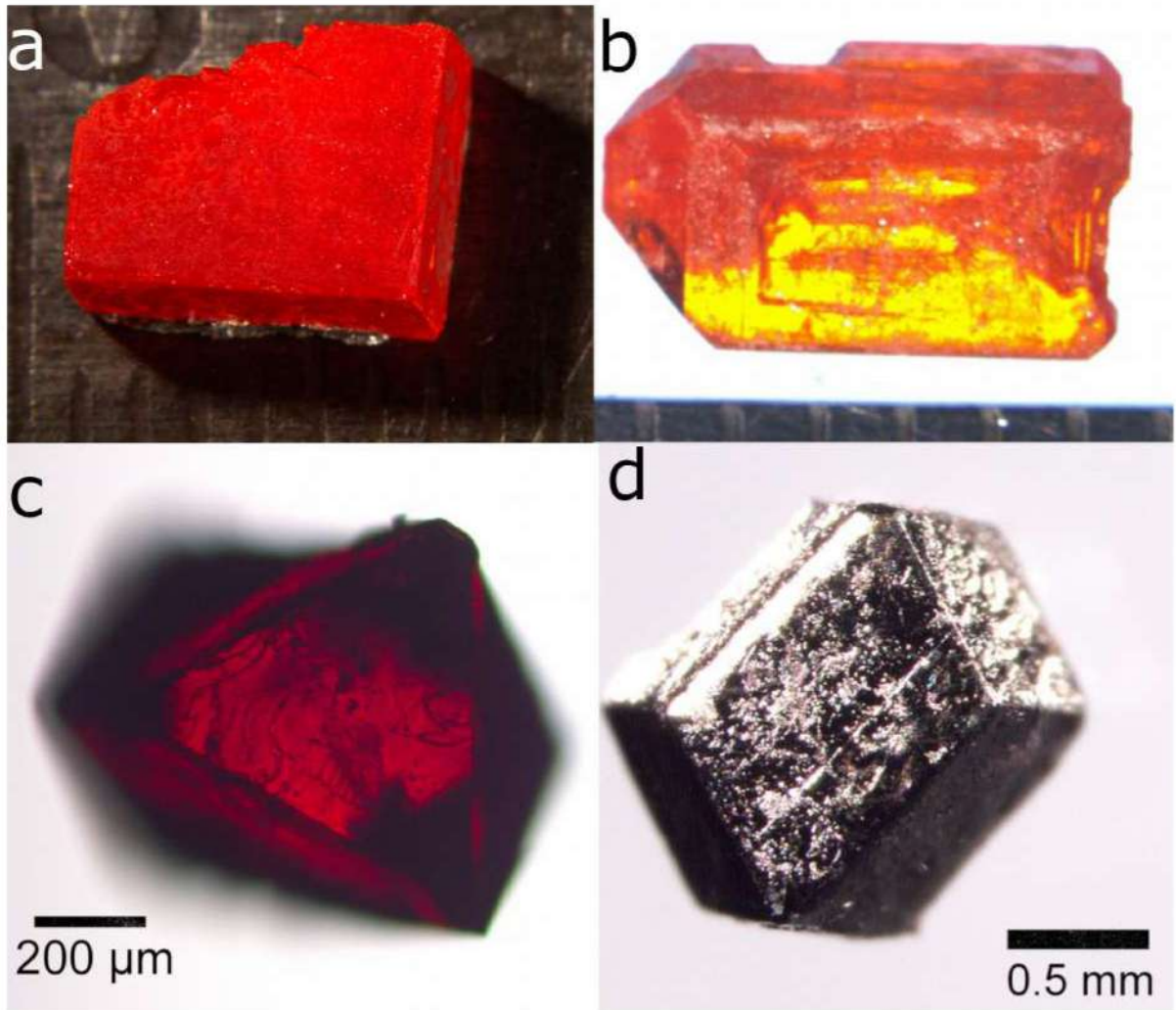


Рисунок 4.1 — Микрофотографии монокристаллов (a) MAPbBr_3 , (b) CsPbBr_3 , (c) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ и (d) MAPbI_3

4.2. Низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов MAPbBr_3 , CsPbBr_3 , $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ и MAPbI_3

Для всех синтезированных монокристаллов были записаны спектры низкотемпературной фотолюминесценции при возбуждении 532 или 425 нм непрерывными лазерами в зависимости от ширины запрещенной зоны исследуемого материала.

При комнатной температуре монокристаллы MAPbBr_3 и CsPbBr_3 имеют очень похожую яркую оранжевую окраску, обусловленную высоким перепоглощением собственной люминесценции^[120], однако при охлаждении цвет CsPbBr_3 меняется на прозрачный светло-желтый, тогда как цвет MAPbBr_3 практически не изменяется. Самопоглощение вызвано образованием непрямого перехода Раш-

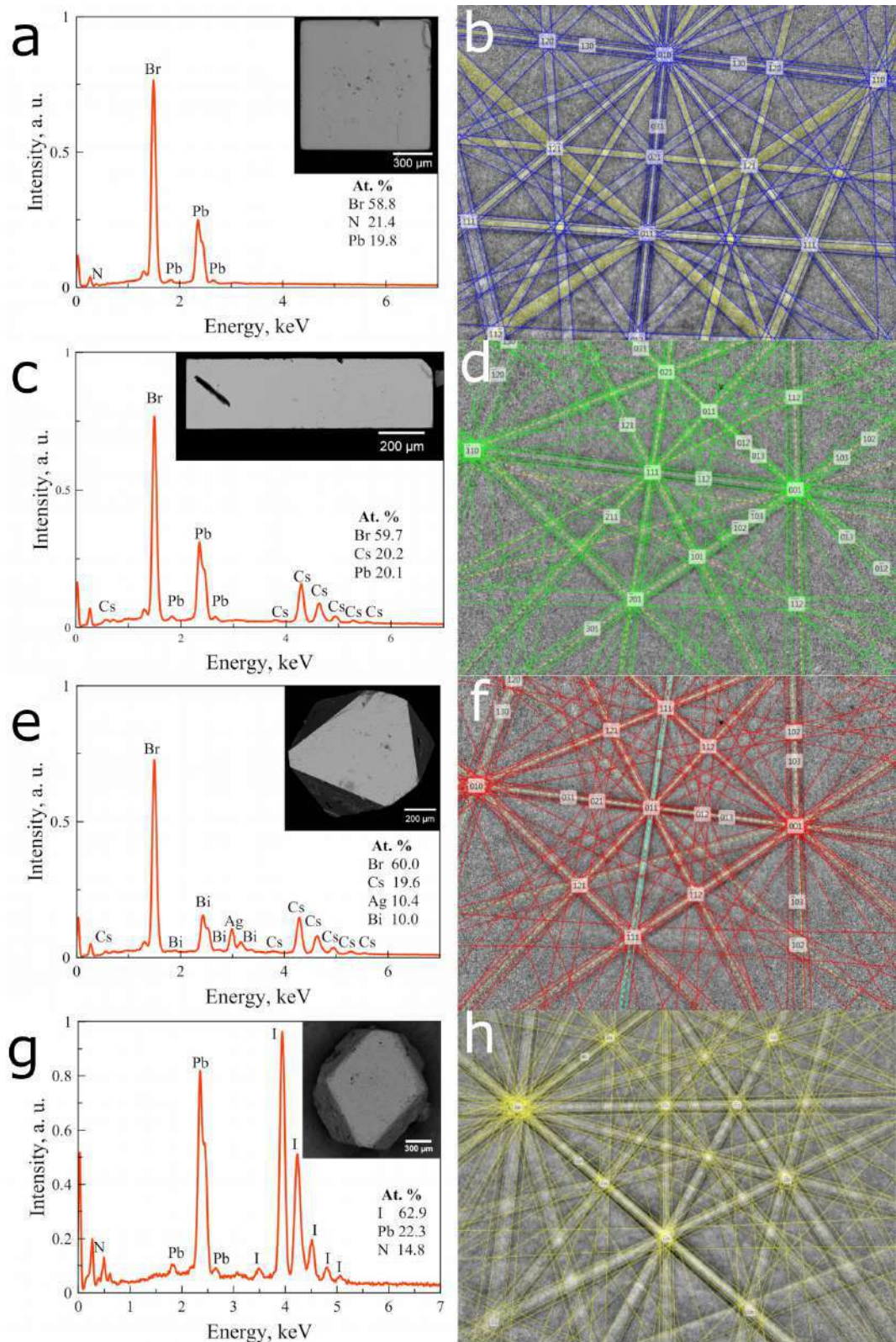


Рисунок 4.2 — Энергодисперсионные спектры и линии дифракции обратнорассеянных электронов для (a, b) MAPbBr_3 , (c, d) CsPbBr_3 , (e, f) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ и (g, h) MAPbI_3

бы, характерного для кристаллов с инверсной симметрией вызванной отличной от сферической формой катиона MA^+ и случайными термическими колебаниями

катионов цезия при высоких температурах. Тем не менее, из-за высокой массы катиона цезия при низких температурах возникает вырождение и перепоглощение пропадает, что вызывает изменение окраски^[121].

MAPbBr_3 , CsPbBr_3 и MAPbI_3 демонстрируют схожую структуру спектров: интенсивную узкую линию и более широкую и менее интенсивные полосы, сдвинутые в красную область (Рисунок 4.3). Узкий пик мы связываем с рекомбинацией свободного экситона^[122] из-за сверхлинейной зависимости его интенсивности от оптической накачки. Главная линия фотолюминесценции CsPbBr_3 (2,32 эВ при 3 К) демонстрирует относительно MAPbBr_3 (2,25 эВ при 1,4 К) небольшой синий сдвиг, вызванный меньшим радиусом Cs^+ по сравнению с MA^+ и удлинением связей Pb-Br, а MAPbI_3 (1,64 эВ при 3 К) - значительный красный. Интенсивность смещенной в красную область полосы зависит от накачки линейно и при увеличении температуры отстоит от пика свободного экситона для каждого кристалла на постоянные величины, вследствие чего является пиком излучательной рекомбинации экситона на ловушке. В соответствии с литературными данными, для MAPbBr_3 эта ловушка (25 мэВ) может быть связана с избытком MABr в реакционной среде при осаждении монокристаллов^[123]. Основные дефекты кристаллической структуры CsPbBr_3 и MAPbI_3 , имеющие низкие энергии образования, формируют в запрещенной зоне близкие уровни, что делает сложным определение принадлежности пиков (25, 30 и 40 мэВ для CsPbBr_3 и 5, 15 и 18 мэВ для MAPbI_3) дефектам^[76;78].

При увеличении температуры линия экситонной рекомбинации испытывает синий сдвиг и уширение (Рисунок 4.4). Наблюдаемый синий сдвиг, вообще говоря, необычен для полупроводников, чья ширина запрещенной зоны обычно уменьшается с вызванным нагреванием увеличением межатомного расстояния^[124]. В случае перовскитов же, термическое расширение кристаллической решетки уменьшает перекрытие между Pb $6s$ и X np разрыхляющими орбиталями, которые формируют VBM, что вызывает увеличение ширины запрещенной зоны^[34].

Экстраполяция линейной зависимости полуширины линии на полувысоте к 0 К дает скорости нерадиационного затухания около $\Gamma_{NR}=0,5$ мэВ для MAPbBr_3 и CsPbBr_3 , и $\Gamma_{NR}=1,4$ мэВ для MAPbI_3 , что, по-видимому, связано с более низким качеством исследуемого кристалла. Для лучших гетероструктур на основе арсенида галлия, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, эта ве-

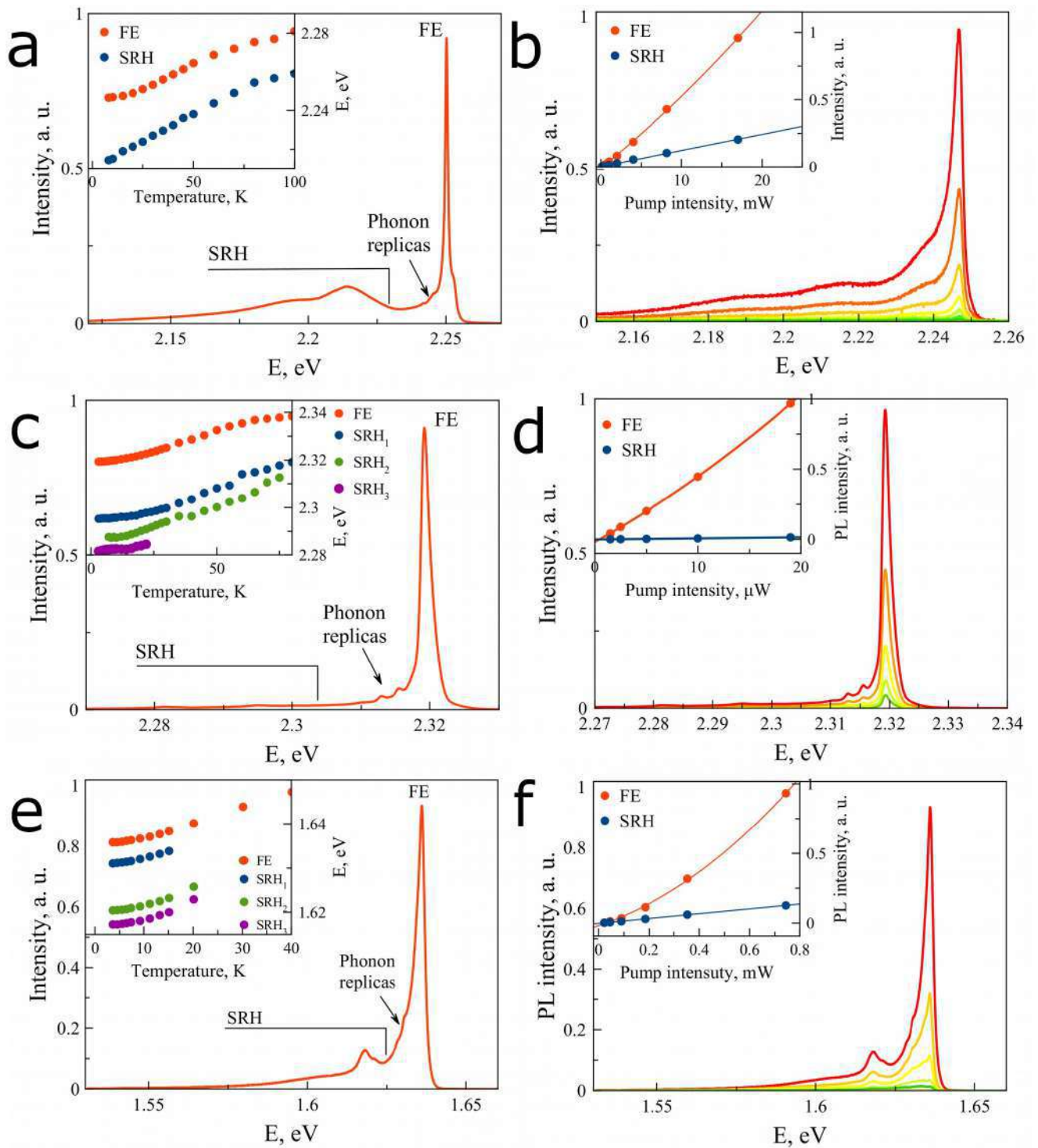


Рисунок 4.3 — Низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов галогенидных перовскитов: спектры фотолюминесценции (a, b) MAPbBr_3 при 1,4 K, (c, d) CsPbBr_3 при 3 K и (e, f) MAPbI_3 при 3 K, демонстрирующие пики свободного экситона (FE), излучательной рекомбинации на дефектах (SRH) и фоновые реплики. На вкладках указаны зависимости интенсивностей пиков FE и SRH от температуры и интенсивности возбуждающего оптического излучения.

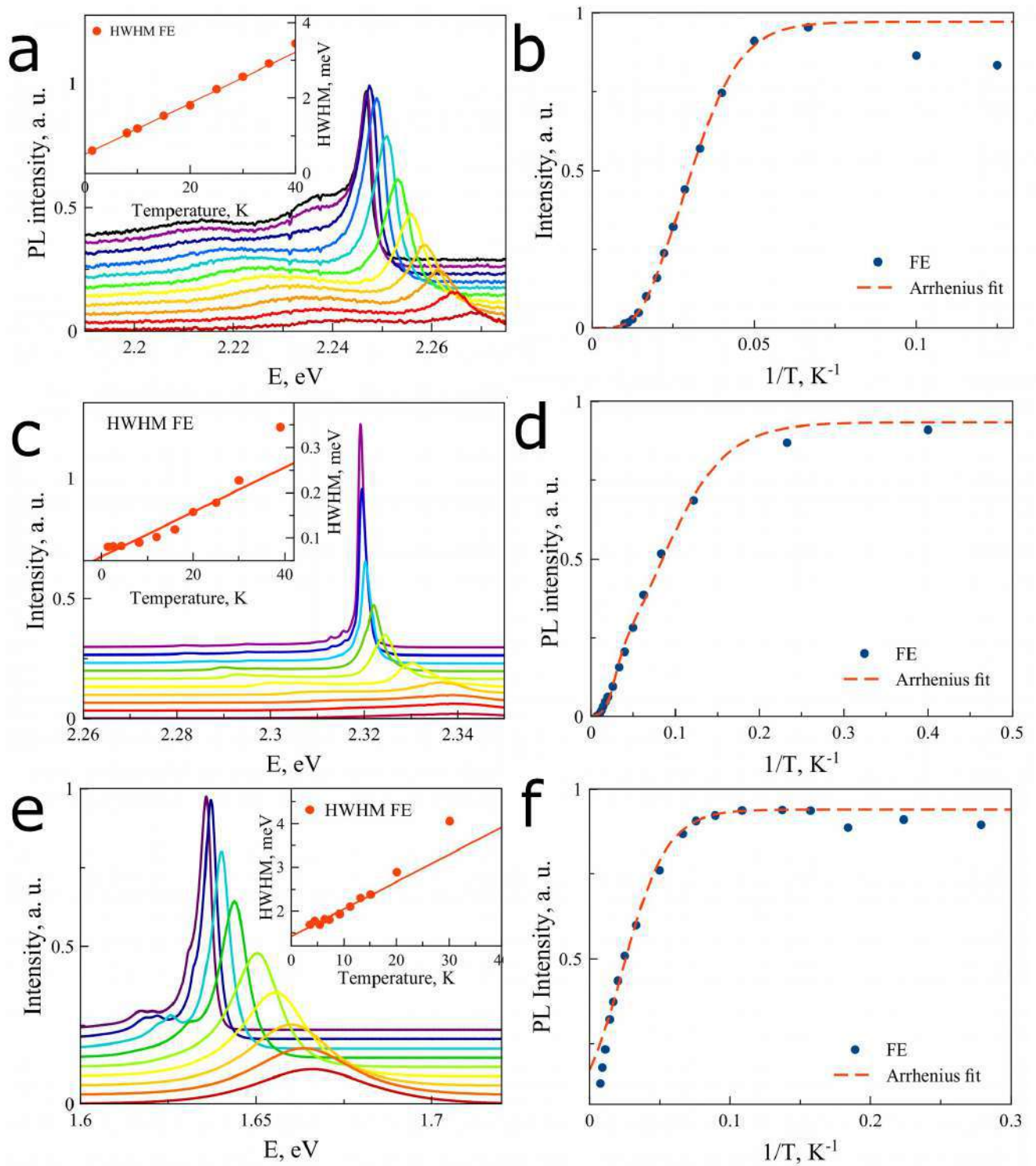


Рисунок 4.4 — Сдвиг положения пиков фотолюминесценции монокристаллов галогенидных перовскитов при изменении температуры (на вкладках зависимость полуширины пика свободного экситона на полувысоте в зависимости от температуры материала) и аппроксимация температурной зависимости интенсивности фотолюминесценции уравнением Аррениуса для (a, b) MAPbBr₃, (c, d) CsPbBr₃ и (e, f) MAPbI₃.

личина составляет 0,137 мэВ^[125], что говорит о высоком оптическом качестве исследуемых кристаллов.

Аппроксимируя изменение интенсивности экситонной рекомбинации при увеличении температуры формулой Аррениуса $I = \frac{I_0 e^{-E_b/kT}}{1 + A e^{-E_b/kT}}$, для энергии связи экситона получаем нижние оценки величины $E_b=13$ мэВ для MAPbBr_3 , 17 мэВ для CsPbBr_3 и 5,5 мэВ для MAPbI_3 (Рисунок 4.4), которые хорошо согласуются с литературными данными^[76;122] и с зависимостью энергии связи экситона от ширины запрещенной зоны, наблюдаемой в полупроводниках (Рисунок 4.5): энергия связи экситона обратнопропорциональна фоновой диэлектрической постоянной, которая описывает экранирование кулоновского взаимодействия в кристалле, которое зависит от виртуальных межзонных переходов. Эти переходы с увеличением ширины запрещенной зоны становятся все менее вероятными, и в результате энергия связи экситона увеличивается для широкозонных материалов^[126]. В отличие от остальных представленных веществ, согласно теоретическому

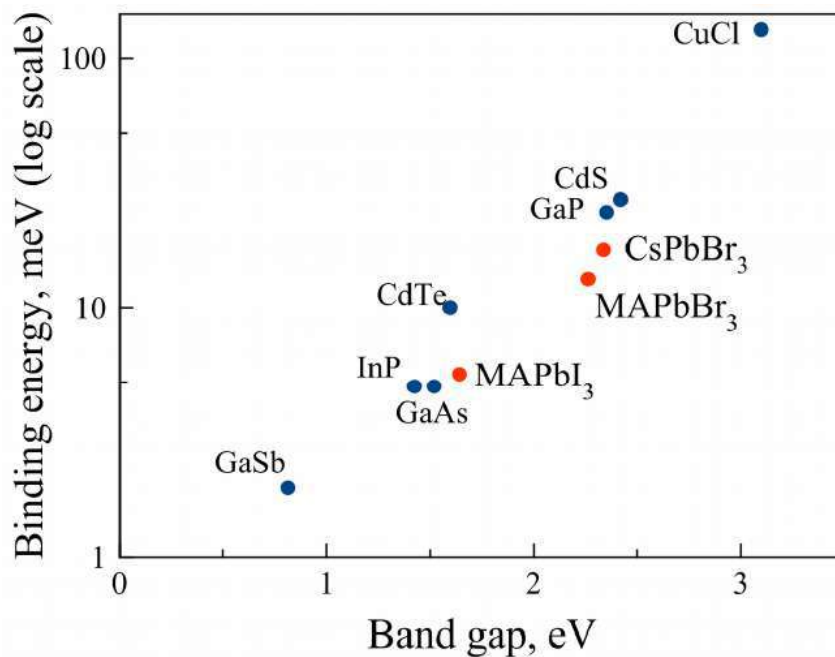


Рисунок 4.5 — Зависимость энергии связи экситона от ширины запрещенной зоны для некоторых традиционных полупроводников (синие точки) и исследованных галогенидных перовскитов на основе свинца (красные точки)

моделированию^[116], $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ является непрямозонным полупроводником с нижайшими непрямыми переходами 1,83 эВ (L-X) и 1,97 эВ (Г-X) и прямым 2,51 эВ (X) (Рисунок 4.6а).

Интенсивность низкотемпературной фотолюминесценции $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ примерно на два порядка ниже интенсивности его свинцового аналога CsPbBr_3 ,

полученной при тех же условиях (Рисунок 4.6b). Это хорошо соотносится с непрямозонной природой материала, так как межзонная рекомбинация непрямозонных полупроводников с участием фононов имеет низкую вероятность, в особенности при низких температурах. Самый интенсивный пик фотолюминесценции имеет энергию 1,946 эВ и соотносится с первым непрямым переходом L-X. Менее интенсивные пики при 2,095 эВ и 2,254 эВ относятся, соответственно, ко второму непрямому Γ -X и первому прямому X-X переходам. Полуширина на полувысо-

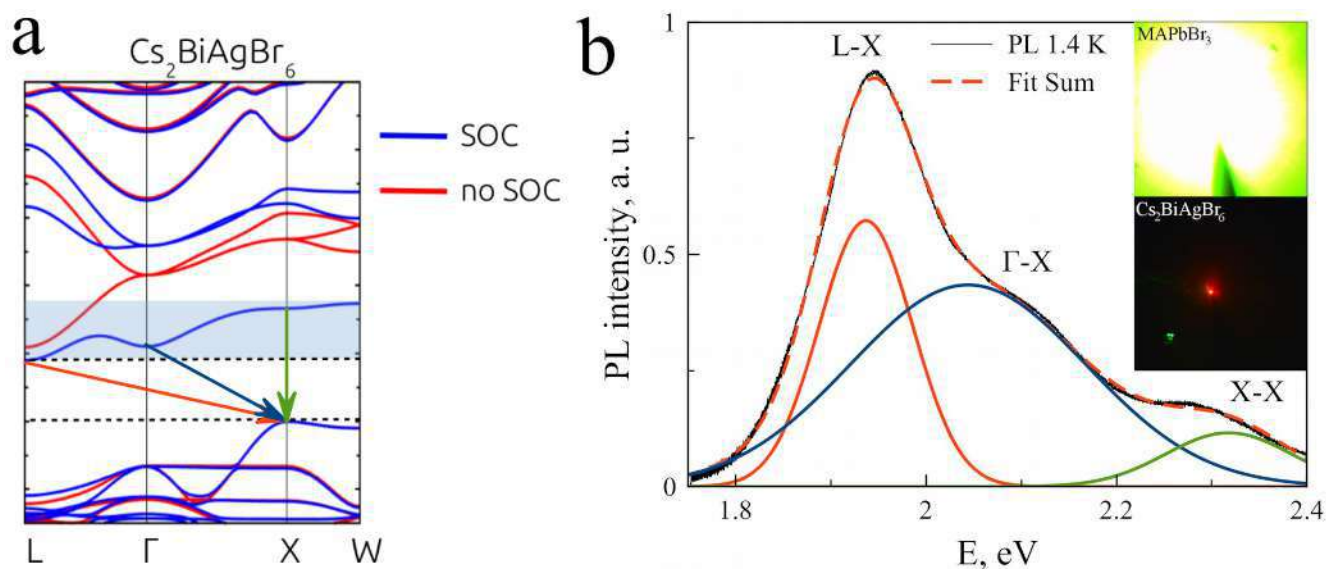


Рисунок 4.6 — (a) теоретическое моделирование зонной структуры $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ с учетом спин-орбитального взаимодействия (синие линии) и без учета (красные линии)^[116], стрелками обозначены нижайшие электронные переходы: L-X (красная), Γ -X (синяя) и X-X (зеленая), (b) спектр низкотемпературной фотолюминесценции $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, разложенный на три гауссиана, соответствующих нижайшим электронным переходам и микрофотографии PL MAPbBr_3 и $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ на вкладке

те пиков при 1,946 эВ и 2,095 эВ составляет около 70 мэВ, а пика при 2,254 эВ около 150 мэВ. Такие большие значения при низких температурах, когда термическое однородное уширение незначительно подразумевают значительное неоднородное уширение, что также хорошо согласуется с непрямозонным характером материала и плоской формой максимумов зонной структуры, полученных с помощью теоретического моделирования.

4.3. Рамановская спектроскопия и фононные повторения монокристаллов галогенидных перовскитов

В спектрах низкотемпературной фотолюминесценции монокристаллов MAPbBr_3 , CsPbBr_3 и MAPbI_3 наблюдается ряд слабоинтенсивных, но разрешенных пиков, сдвинутых относительно пика свободного экситона на несколько мэВ в красную область. Для исследования из природы было проведено комплементарное исследование рамановского рассеяния при низких температурах в области низких частот. Возбуждение образцов производилось в области прозрачности материала лазерной накачкой непрерывным лазером с длиной волны 770 или 830 нм.

По данным теоретического моделирования для MAPbI_3 ^[127] и CsPbBr_3 ^[128;129] полученные линии рамановского рассеяния были сопоставлены колебаниям кристаллической решетки материала (Рисунок 4.7а). Так как структура CsPbBr_3 близка к MAPbBr_3 , моды, связанные с колебаниями октаэдров $[\text{PbBr}_6]$, имеющие максимальную интенсивность в низкочастотной области, близки по энергии для обоих материалов.

Положение сателлитов пика свободного экситона находится в жестком соответствии с положением линий рамановского рассеяния (Рисунок 4.7b), что позволяет сопоставить линии фотолюминесценции к фононным репликам с частотами 38, 48 и 67 см^{-1} для MAPbBr_3 , 33, 51 и 75 см^{-1} для CsPbBr_3 и 46 и 57 см^{-1} для MAPbI_3 .

В заключение, высокое оптическое качество исследуемых монокристаллов галогенидных перовскитов с малым уширением линий низкотемпературной фотолюминесценции позволяет наблюдение в спектрах линий низкочастотных фононных повторений, подтвержденных данными Рамановского рассеяния. В случае $\text{Cs}_2\text{AgVIBr}_6$ фотолюминесценция имеет на два порядка меньший квантовый выход из-за непрямозонного характера материала, линии спектра низкотемпературной фотолюминесценции были соотнесены с нижайшими прямыми электронными переходами.

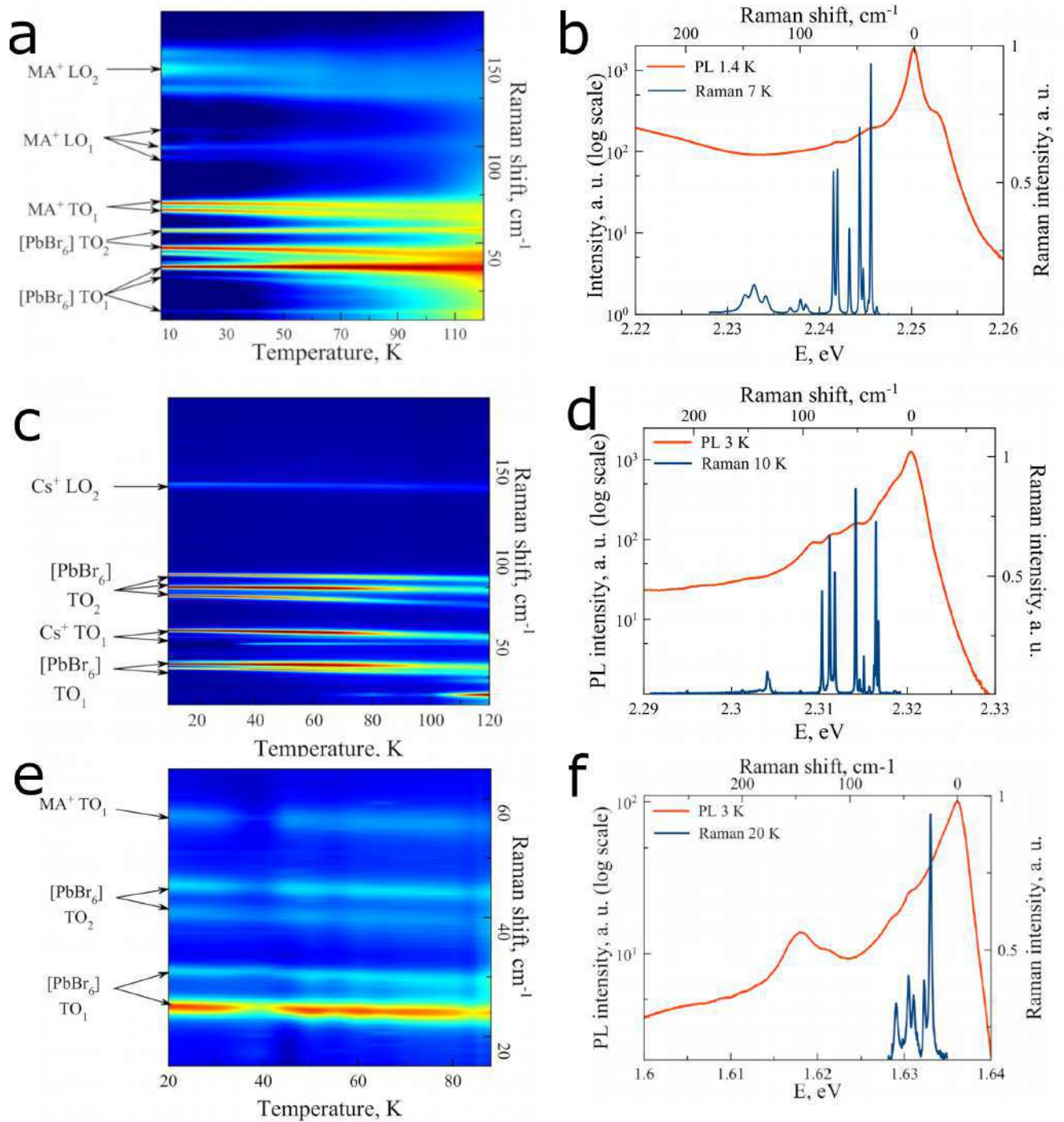


Рисунок 4.7 — Температурные зависимости рамановского рассеяния от температуры и соотношение фоновых реплик с линиями низкотемпературного рамановского рассеяния для (a, b) MAPbBr₃, (c, d) CsPbBr₃ и (e, f) MAPbI₃.

4.4. Исследование оптических свойств при электронном допировании

Результаты, представленные в разделе 4.4, опубликованы в работах автора^[130;131].

Для изучения электронного допирования на оптические свойства галогенидных перовскитов был синтезирован ряд монокристаллов и порошков CsPbBr_3 , допированных висмутом.

Синтез монокристаллов производился кристаллизацией в присутствии осадителя. Добавление висмута существенно изменяет окраску кристаллов (Рисунок 4.8).

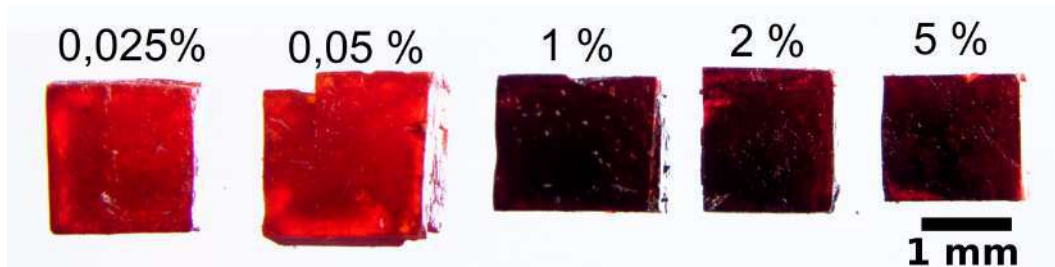


Рисунок 4.8 — Фотографии монокристаллов CsPbBr_3 с различной концентрацией допирования висмутом

Соответствие состава и структуры монокристаллов соединению CsPbBr_3 было подтверждено методами дифракции обратнорассеянных электронов и энергодисперсионного рентгеновского анализа (Рисунок 4.9).

Исследование сколотых кристаллов с помощью сканирующей электронной микроскопии в контрасте обратнорассеянных электронов не выявило побочных фаз. Висмут неохотно встраивается в кристаллическую решетку, его концентрации находятся вне пределов определения энергодисперсионного анализа. Для определения концентрации висмута был проведен анализ с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, и построена линейная зависимость

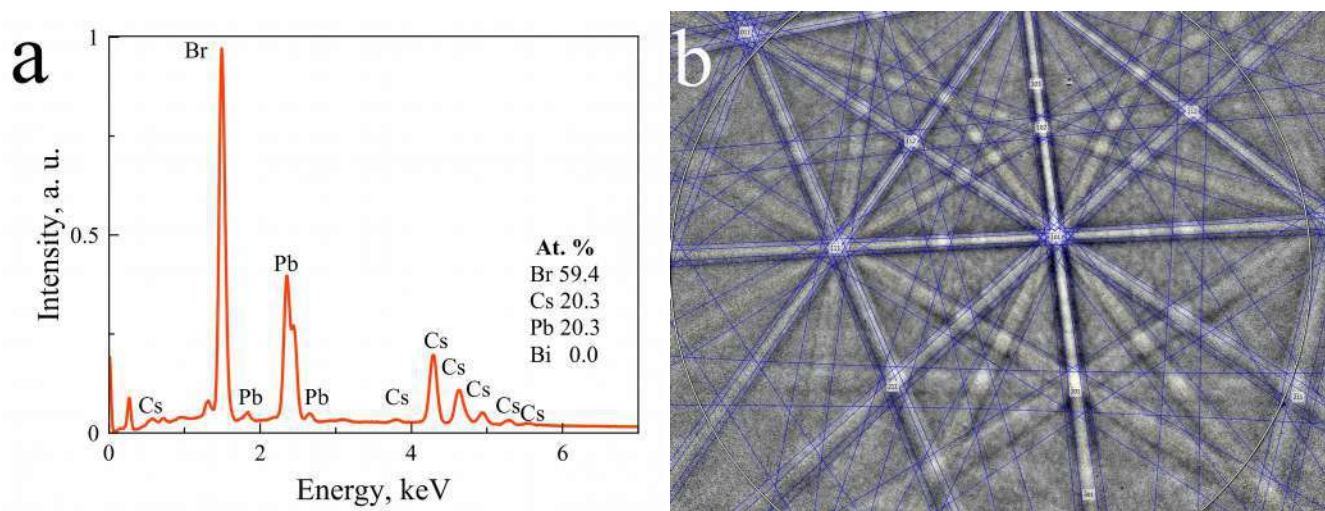


Рисунок 4.9 — (a) EDX спектр монокристалла CsPbBr_3 5% Bi/Pb, (b) EBSD паттерн с решением $Pnma$ монокристалла CsPbBr_3 5% Bi/Pb

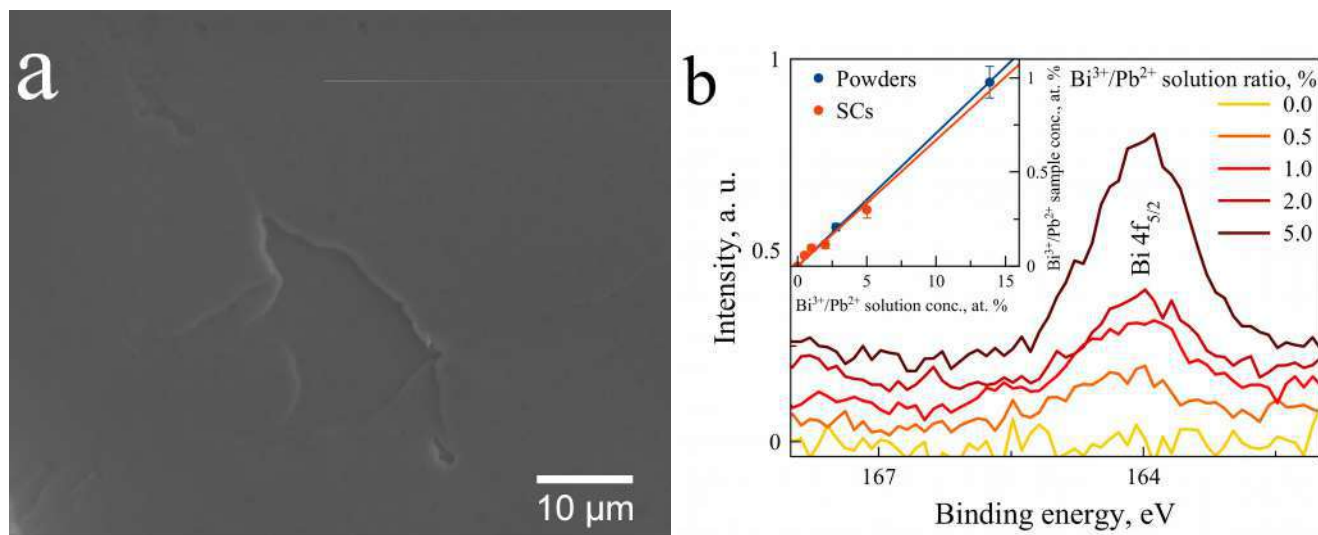


Рисунок 4.10 — (a) SEM-изображение поверхности скола монокристалла CsPbBr_3 5% Bi/Pb, на поверхности отсутствуют включения других фаз, (b) XPS пик Bi в допированных монокристаллах. Содержание Bi в порошках (по ICP-MS) и монокристаллах на вкладке

интенсивности самого сильного пика $\text{Bi } 4f_{7/2}$ от концентрации соли висмута в растворе при синтезе. Концентрация висмута в кристалле с самой большой концентрацией допирования была определена по линии M_β с помощью волнодисперсионного рентгеновского анализа и составила 0,3 at. %, что согласуется с литературными данными для допирования MAPbBr_3 ^[84;90;91] (Рисунок 4.10).

Синтез порошков производился из кислых водных растворов выпариванием. Рентгендифракционный анализ и исследование с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа не выявили побочных фаз (Рисунок 4.11); концентрация висмута в порошках была определена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением индуктивно связанной плазмой (Оптический эмиссионный спектрометр Shimadzu ICPE-9000) и соответствует содержанию в монокристаллах (Рисунок 4.10b).

Спектры диффузного отражения порошков допированных перовскитов демонстрируют схожее с результатами, наблюдаемыми в работе Абдельхади^[84] поведение — значительный сдвиг (до 170 мэВ с насыщением) Урбаховских хвостов в красную область (Рисунок 4.12).

Однако положение линии свободного экситона в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции монокристаллов при возбуждении 425 нм непрерывным лазером (3,6 К) испытывает лишь незначительный сдвиг в красную

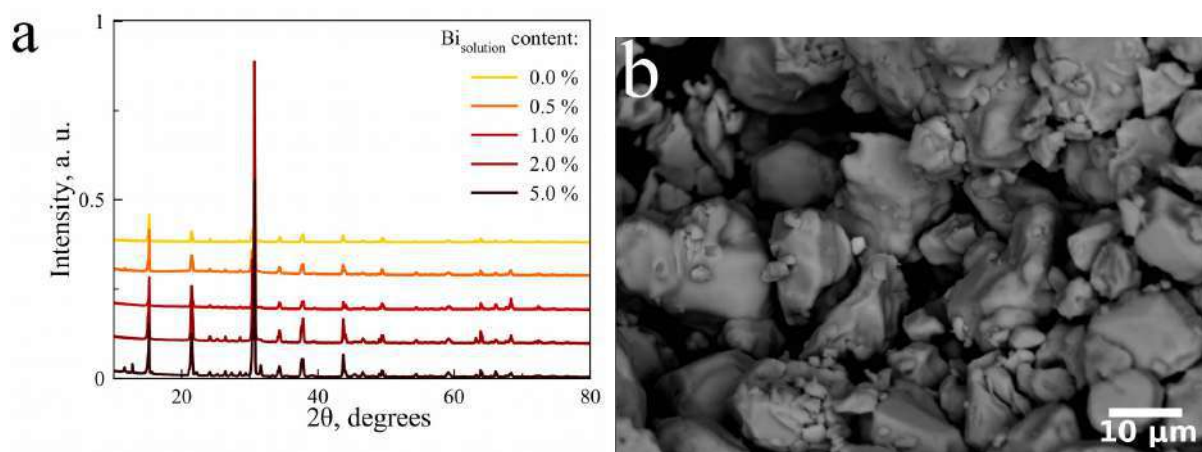


Рисунок 4.11 — (a) Рентгеновские дифрактограммы порошков CsPbBr_3 , допированных висмутом, (b) SEM-изображение порошка CsPbBr_3 5% Bi/Pb

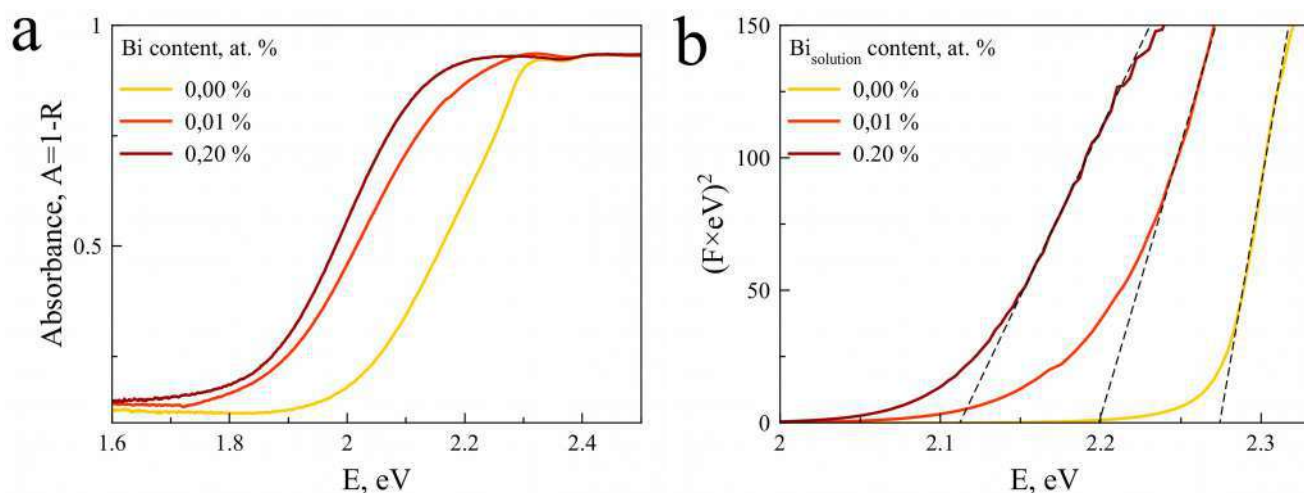


Рисунок 4.12 — (a) Спектры диффузного отражения света порошков CsPbBr_3 , допированных висмутом, (b) Графики Тауца для расчета оптического зазора

область из-за неупругого рассеяния экситонов на дефектах кристаллической структуры (Рисунок 4.13а). При данных температурах полуширина пика PL близка к величине нерадиационной скорости релаксации, характеризующей качество кристалла. Величина HWHM последовательно возрастает с добавлением висмута, что хорошо согласуется с возрастающими величинами микронапряжений, рассчитанными в работе Наяка^[91], а интенсивность фотолюминесценции значительно уменьшается, что в данном случае объясняется в первую очередь безызлучательной рекомбинацией на ловушках.

Для более тщательного изучения влияния висмута на образование дефектов в материале было проведено исследование низкотемпературной PL Bi -допированных порошков CsPbBr_3 , синтезированных в избытке бромисто-

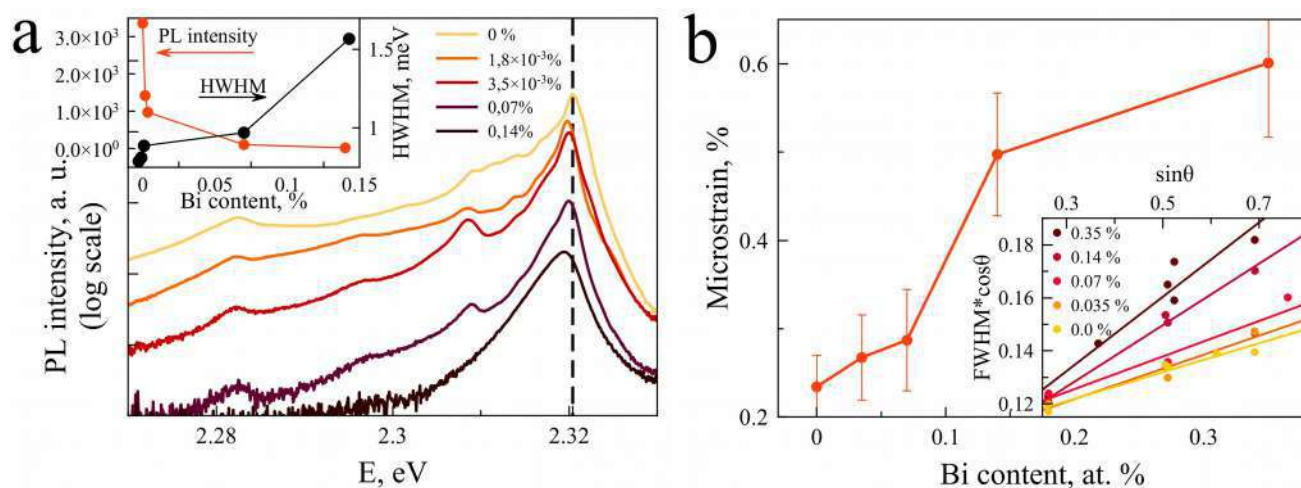


Рисунок 4.13 — (а) Спектры PL монокристаллов CsPbBr_3 , допированных висмутом, величины интенсивности и FWHM свободного экситона от концентрации висмута (на вкладке), (b) величины микронапряжений кристаллов CsPbBr_3 , допированных висмутом, рассчитанные по данным XRD (на вкладке графики Вильямсона-Холла)

водородной кислоты. Согласно теоретическому моделированию^[76], основными дефектами в запрещенной зоне CsPbBr_3 с низкой энергией образования являются V_{Cs} , V_{Pb} , V_{Br} и антиструктурный дефект Pb_{Cs} . Большой избыток HBr при синтезе предполагает значительное уменьшение вероятности образования анионной вакансии. В низкотемпературном спектре порошка недопированного CsPbBr_3 хорошо разрешаются пик свободного экситона, уширенного сдвинутого относительно монокристалла в красную область из-за неупругого рассеяния экситонов на дефектах кристаллической структуры, и пик рекомбинации на мелком дефекте, сдвинутый на 25 meV в красную область, соответствующий положению катионной вакансии согласно расчетам. При введении висмута фотолюминесценция порошка демонстрирует только пик катионной вакансии, а интенсивность фотолюминесценции резко снижается (Рисунок 4.14).

Этот результат может свидетельствовать о том, что введение гетеровалентной примеси Bi^{3+} с избыточным положительным зарядом стабилизирует образование отрицательной катионной вакансии^[84]. Наблюдение сдвига оптического поглощения тонких пленок в работе Ямады^[90] при встраивании висмута на 30 meV в красную область может быть также связано с увеличением концентрации мелкой ловушки катионной вакансии. Пик рекомбинации на дефектах в спектрах фотолюминесценции MAPbBr_3 описан в статье автора^[16] и при увеличении температуры сохраняется постоянной его отстройка от пика свободного экситона.

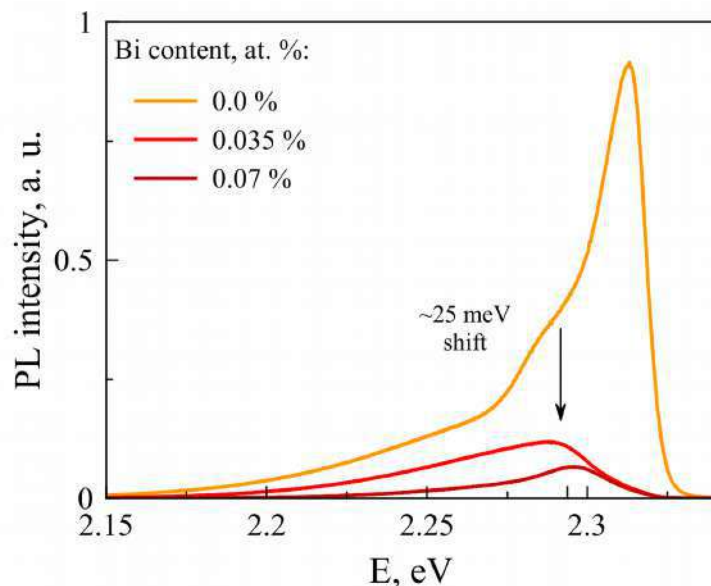


Рисунок 4.14 — Спектры фотолюминесценции порошков CsPbBr_3 , допированных висмутом

По данным фотоэлектронной спектроскопии (UPS), структура валентной зоны при допировании висмутом не изменяется (Рисунок 4.15). Электронное допирование вызывает подъем уровня Ферми на 0,6 эВ. В работе Чжанга^[87] показана неизменность положения VBM с изменением окраски кристаллов при допировании висмутом MAPbCl_3 .

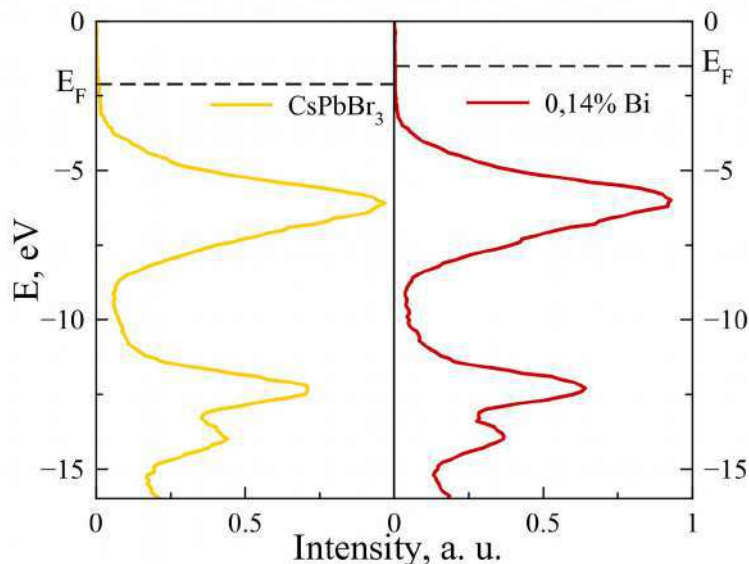


Рисунок 4.15 — Структура валентной зоны монокристаллов CsPbBr_3 , допированных висмутом, по данным UPS

Таким образом, вызванный добавками висмута наблюдаемый значительный сдвиг поглощения в красную область вызван нарушением кристаллического

порядка материалов и сдвигом хвостов Урбаха и не связан с изменением ширины запрещенной зоны. Влияние допирования висмутом на оптические свойства галогенидных перовскитов выражается в уширении и слабом красном сдвиге линии свободного экситона из-за возрастающих микронапряжений и резком уменьшении интенсивности PL из-за безызлучательной рекомбинации на образующихся ловушках.

4.5. Оптические свойства гетероструктуры на основе галогенидных перовскитов

Для изучения принципиальной возможности образования резкой гетерограницы между двумя перовскитами был синтезирован образец с гетеропереходом $\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3$. Так как раствор для синтеза MAPbBr_3 не травит CsPbBr_3 , то было произведено простое наращивание слоя MAPbBr_3 на монокристаллическую затравку CsPbBr_3 . Оптическая микрофотография скола образца представлена на Рисунок 4.16.

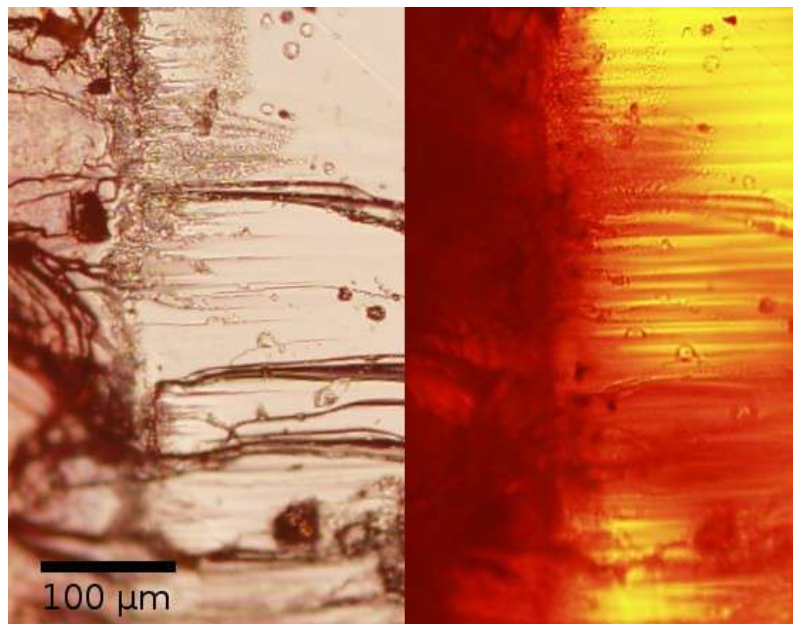


Рисунок 4.16 — Оптические микрофотографии поверхности скола монокристалла вблизи гетерограницы $\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3$ в режиме отраженного и проходящего света

Состав фаз подтвержден методом EDX, на Рисунок 4.17 карты распределения элементов вблизи гетерограницы, демонстрирующие отсутствие переходного градиентного слоя.

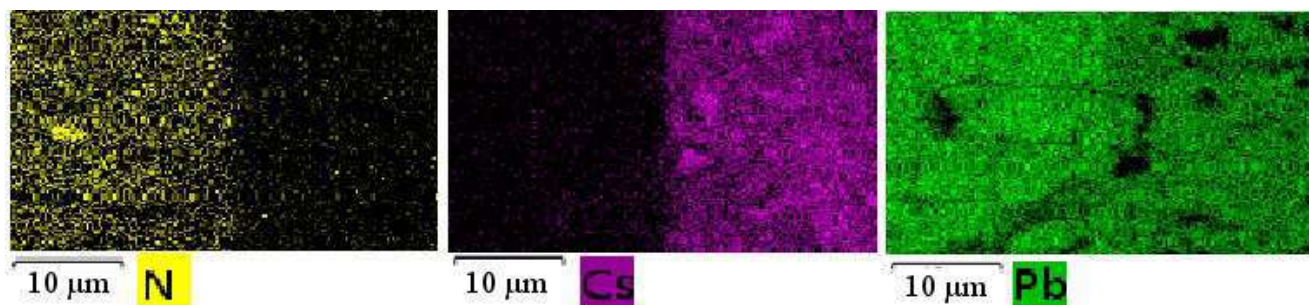


Рисунок 4.17 — EDX карты распределения элементов вблизи гетерограницы $\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3$

Снимки сканирующего электронного микроскопа в контрасте обратнорассеянных электронов демонстрируют резкий переход между двумя фазами разной плотности. Дифракция обратнорассеянных электронов и рентгеновская дифракция высокого разрешения показали, что образец является монокристаллическим с единой ориентацией кристаллических осей несмотря на различие пространственных групп и постоянных кристаллической ячейки (Рисунок 4.18).

Структура гетероперехода определялась с помощью фотоэлектронной спектроскопии (UPS) при температуре 10 К. Полученные данные позволяют узнать положение запрещенных зон материала и сделать заключение, что полученная гетерограница является гетеропереходом второго типа (Рисунок 4.19). Положение уровня Ферми согласуется с данными о высокой собственной дырочной проводимости обоих полупроводников^[15].

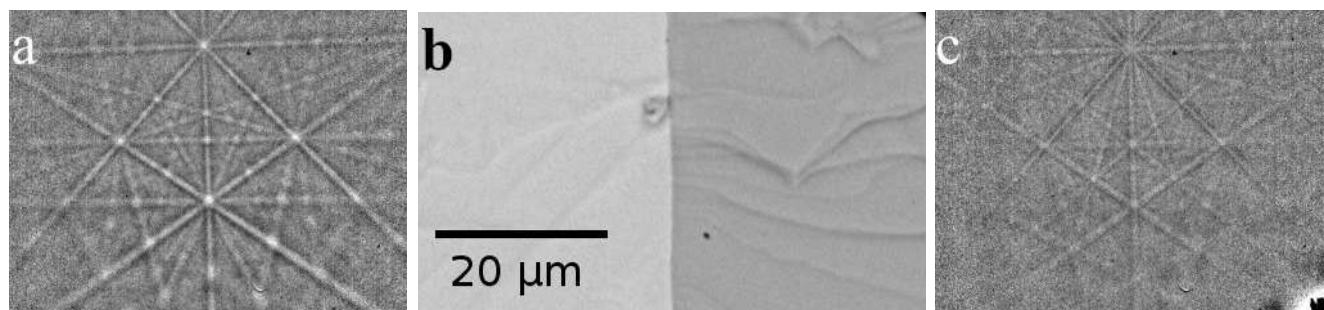


Рисунок 4.18 — Гетеропереход $\text{CsPbBr}_3/\text{MAPbBr}_3$ на сколе монокристалла: (a, c) паттерны EBSD соответствующих областей CsPbBr_3 и MAPbBr_3 , (b) BSE SEM гетероперехода $\text{CsPbBr}_3/\text{MAPbBr}_3$, более тяжелый CsPbBr_3 светлее

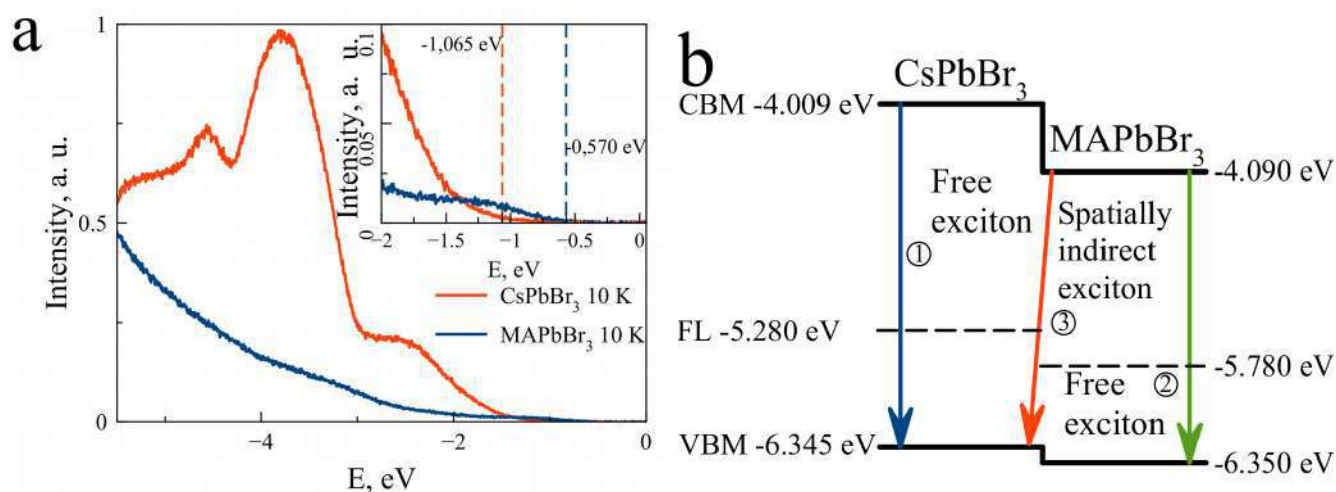


Рисунок 4.19 — (a) 10 K UPS монокристаллов CsPbBr_3 и MAPbBr_3 , на вкладке определение VBM, (b) структура гетероперехода между CsPbBr_3 и MAPbBr_3

Для гетероперехода второго типа возможно наблюдение пространственно непрямых экситонов, образованных электроном одного материала и дыркой другого. В спектрах низкотемпературной микрофотолюминесценции кристалла пик рекомбинации пространственно непрямого экситона, наблюдаемый вблизи границы раздела фаз, сдвинут в красную область относительно обоих материалов (Рисунок 4.20), этот сдвиг хорошо согласуется с данными UPS. Пики свободных экситонов отдельных материалов вблизи гетерограницы имеют малое уширение, что также говорит о высоком качестве гетерограницы. Возможность наблюдения пространственно непрямого экситона связана с высокой подвижностью носителей заряда и высоким квантовым выходом материалов. Ширина пика PL непрямого экситона примерно в два раза больше ширины объемных материалов, мы связываем это с неоднородным уширением связанным с качеством гетерограницы и возможным загибом зон.

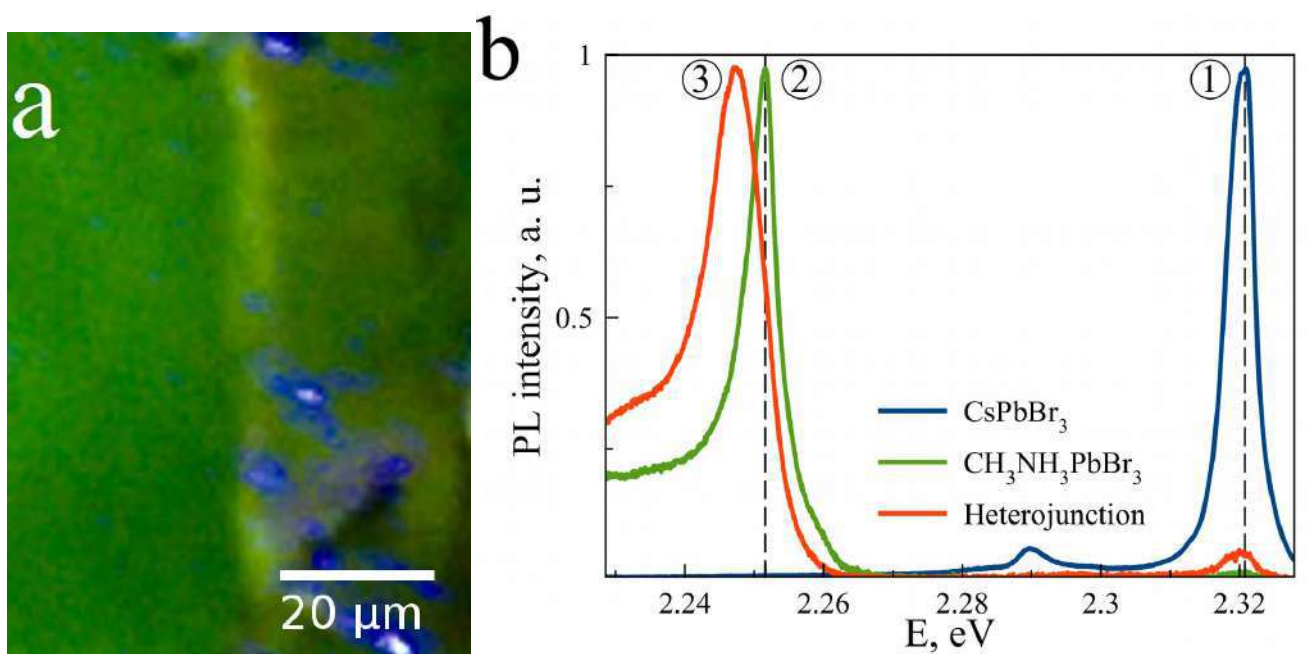


Рисунок 4.20 — (a) PL гетерограницы CsPbBr₃/MAPbBr₃ при облучении 405 нм лазером, (b) спектры микрофотолюминесценции в области чистых CsPbBr₃ (1), MAPbBr₃ (2) и вблизи гетерограницы (3)

Заключение

Основные результаты работы можно обобщить следующим образом.

1. В ходе работы были исследованы монокристаллы галогенидных перовскитов MAPbBr_3 , CsPbBr_3 , $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ и MAPbI_3 . Для всех материалов получены спектры низкотемпературной фотолюминесценции высокого разрешения. Данные фотолюминесценции галогенидных перовскитов находятся в хорошем соответствии с теоретическими представлениями о влиянии замещения ионов в составе кристалла на его оптические свойства.
2. В случае двойного перовскита впервые получен разрешенный спектр низкотемпературной фотолюминесценции, содержащий три широких пика, соответствующих трем нижайшим переходам в материале L-X, Г-X и X-X согласно теоретическому моделированию.
3. В случае перовскитов на основе свинца получены данные об энергии связи экситона, хорошо согласующиеся с ширинами запрещенных зон материалов, в отличие от распространенных в литературе завышенных данных, полученных при исследовании порошковых образцов^[132;133].
4. Кроме того, впервые для галогенидных перовскитов в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции наблюдаются разрешенные линии фононных реплик, соответствующие частотам низкотемпературного рамановского рассеяния.
5. Исследовано влияние электронного допирования на оптические свойства материалов и с помощью фотоэлектронной спектроскопии подтверждено теоретическое предположение о сдвиге уровня Ферми и отсутствии влияния на зонную структуру полупроводника при гетеро-валентном допировании висмутом.
6. Методом осаждения из раствора получен монокристалл с гетерограницей второго типа $\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3$, демонстрирующий в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции сдвинутый в красную область пик пространственно непрямого экситона. Величина сдвига находится в хорошем соответствии с данными фотоэлектронной спектроскопии.

Таким образом, в работе предложены эпитаксиальные пары галогенидных перовскитов для роста структур пониженной размерности в оптическом

диапазоне, исследованы оптические свойства отдельных материалов и изучена возможность управления их электрическими свойствами, а также показана принципиальная возможность получения гетероструктур с резкими границами на основе галогенидных перовскитов.

Список сокращений и условных обозначений

- **ИК** – инфракрасный
- **УФ** – ультрафиолетовый
- **BSE** – Backscattered electrons, обратнорассеянные электроны
- **CBM** – conduction band minimum, минимум зоны проводимости
- **CCD** – charge-coupled device, прибор с зарядовой связью
- **DRS** — diffuse reflectance spectroscopy, спектроскопия диффузного отражения света
- **EBS** — backscattered electron diffraction, дифракция обратнорассеянных электронов
- **EDX** — energy-dispersive X-ray spectroscopy, энергодисперсионный рентгеновский анализ
- **FA** — formamidinium, катион формаидия $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$
- **FE** — free exciton, свободный экситон
- **HWHM** — half width at half maximum, полуширина на полувывсоте
- **ICP-MS** — Inductively coupled plasma mass spectrometry, масс-спектроскопия с возбуждением индуктивно связанной плазмой
- **MA** — methylammonium, катион метиламмония CH_3NH_3^+
- **PL** — photoluminescence, фотолюминесценция
- **SRH** — Shockley-Read-Hall recombination, рекомбинация Шокли-Риди-Холла
- **UPS** — ultraviolet photoelectron spectroscopy, ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия
- **VBM** — valence band maximum, максимум валентной зоны
- **WDS** — wavelength-dispersive X-ray spectroscopy, волнодисперсионный рентгеновский анализ
- **XPS** — X-ray photoelectron spectroscopy, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Список литературы

1. *Lojek, B.* History of Semiconductor Engineering [Текст] / B. Lojek. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2007.
2. *Alferov, Z.* Heterostructures for Optoelectronics: History and Modern Trends [Текст] / Z. Alferov // Proceedings of the IEEE. — 2013. — Т. 101. — С. 2176—2182.
3. *Rockett, A.* The Materials Science of Semiconductors [Текст] / A. Rockett. — US : Springer, 2008.
4. *Alferov, Z. I.* Nobel Lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology [Текст] / Z. I. Alferov // Rev. Mod. Phys. — 2001. — Окт. — Т. 73, вып. 3. — С. 767—782.
5. *Cho, A.* Molecular beam epitaxy [Текст] / A. Cho, J. Arthur // Progress in Solid State Chemistry. — 1975. — Т. 10. — С. 157—191.
6. *Razeghi, M.* Fundamentals of Solid State Engineering [Текст] / M. Razeghi. — US : Springer, 2009.
7. *Zhang, B.* A review of GaN-based optoelectronic devices on silicon substrate [Текст] / B. Zhang, Y. Liu // Chinese Science Bulletin. — 2014. — Апр. — Т. 59. — С. 1251—1275.
8. *Donaldson, J.* High symmetry environments in compounds of elements with the ns²-outer-electronic configuration [Текст] / J. Donaldson, J. Silver // Inorganic and Nuclear Chemistry Letters. — 1974. — Т. 10, № 7. — С. 537—540.
9. *Clark, S. J.* Luminescence and electrical conductivity of CsSnBr₃, and related phases [Текст] / S. J. Clark, C. D. Flint, J. D. Donaldson // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1981. — Т. 42, № 3. — С. 133—135.
10. *Heidrich, K.* Optical properties and electronic structure of CsPbCl₃ and CsPbBr₃ [Текст] / K. Heidrich, H. Künzel, J. Treusch // Solid State Communications. — 1978. — Т. 25, № 11. — С. 887—889.
11. *Weber, D.* CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure [Текст] / D. Weber // Zeitschrift für Naturforschung B. — 1978. — Т. 33, № 12. — С. 1443—1445.

12. Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds (2) [Текст] / А. Кojима [и др.] // — 2006.
13. Electron-hole diffusion lengths $> 175 \mu\text{m}$ in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals [Текст] / Q. Dong [и др.] // *Science*. — 2015. — Т. 347, № 6225. — С. 967—970.
14. Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination [Текст] / С. S. Ponseca [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2014. — Т. 136, № 14. — С. 5189—5192.
15. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals [Текст] / D. Shi [и др.] // *Science*. — 2015. — Т. 347, № 6221. — С. 519—522.
16. Low Inhomogeneous Broadening of Excitonic Resonance in MAPbBr_3 Single Crystals [Текст] / О. А. Lozhkina [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2018. — Т. 9, № 2. — С. 302—305.
17. Historical Analysis of Champion Photovoltaic Module Efficiencies [Текст] / S. Kurtz [и др.] // *IEEE Journal of Photovoltaics*. — 2018. — Т. 8, № 2. — С. 363—372.
18. Enhancing photoluminescence yields in lead halide perovskites by photon recycling and light out-coupling [Текст] / J. M. Richter [и др.] // *Nature communications*. — 2016. — Т. 7, № 1. — С. 1—8.
19. Fabry–Pérot Oscillation and Room Temperature Lasing in Perovskite Cube-Corner Pyramid Cavities [Текст] / Y. Mi [и др.] // *Small*. — 2018. — Т. 14, № 9. — С. 1703136.
20. Green perovskite distributed feedback lasers [Текст] / J. R. Harwell [и др.] // *Scientific reports*. — 2017. — Т. 7, № 1. — С. 1—8.
21. Room-Temperature Red–Green–Blue Whispering-Gallery Mode Lasing and White-Light Emission from Cesium Lead Halide Perovskite (CsPbX_3 , X= Cl, Br, I) Microstructures [Текст] / P. Guo [и др.] // *Advanced Optical Materials*. — 2018. — Т. 6, № 3. — С. 1700993.
22. CsPbX_3 nanocrystals films coated on YAG: Ce^{3+} PiG for warm white lighting source [Текст] / S. Liu [и др.] // *Chemical Engineering Journal*. — 2017. — Т. 330. — С. 823—830.

23. Cs₂AgBiBr₆ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit [Текст] / W. Pan [и др.] // *Nature photonics*. — 2017. — Т. 11, № 11. — С. 726—732.
24. A self-powered and flexible organometallic halide perovskite photodetector with very high detectivity [Текст] / S.-F. Leung [и др.] // *Advanced Materials*. — 2018. — Т. 30, № 8. — С. 1704611.
25. Non-dissipative internal optical filtering with solution-grown perovskite single crystals for full-colour imaging [Текст] / S. Yakunin [и др.] // *NPG Asia Materials*. — 2017. — Т. 9, № 9. — e431—e431.
26. Structures, phase transitions and tricritical behavior of the hybrid perovskite methyl ammonium lead iodide [Текст] / P. Whitfield [и др.] // *Scientific reports*. — 2016. — Т. 6, № 1. — С. 1—16.
27. *Poglitsch, A.* Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy [Текст] / A. Poglitsch, D. Weber // *The Journal of chemical physics*. — 1987. — Т. 87, № 11. — С. 6373—6378.
28. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals [Текст] / T. Umebayashi [и др.] // *Physical Review B*. — 2003. — Т. 67, № 15. — С. 155405.
29. Defect tolerant semiconductors for solar energy conversion [Текст] / A. Zakutayev [и др.] // *The journal of physical chemistry letters*. — 2014. — Т. 5, № 7. — С. 1117—1125.
30. *Yin, W.-J.* Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance [Текст] / W.-J. Yin, T. Shi, Y. Yan // *Advanced Materials*. — 2014. — Т. 26, № 27. — С. 4653—4658.
31. *Tao, S. X.* Accurate and efficient band gap predictions of metal halide perovskites using the DFT-1/2 method: GW accuracy with DFT expense [Текст] / S. X. Tao, X. Cao, P. A. Bobbert // *Scientific reports*. — 2017. — Т. 7, № 1. — С. 1—9.
32. *Gao, P.* Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications [Текст] / P. Gao, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin // *Energy & Environmental Science*. — 2014. — Т. 7, № 8. — С. 2448—2463.
33. Band gap tuning via lattice contraction and octahedral tilting in perovskite materials for photovoltaics [Текст] / R. Prasanna [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2017. — Т. 139, № 32. — С. 11117—11124.

34. Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites [Текст] / M. I. Dar [и др.] // Science advances. — 2016. — Т. 2, № 10. — e1601156.
35. Fang, H. Super-ion inspired colorful hybrid perovskite solar cells [Текст] / H. Fang, P. Jena // Journal of Materials Chemistry A. — 2016. — Т. 4, № 13. — С. 4728—4737.
36. Cs₂AgBiX₆ (X= Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors [Текст] / E. T. McClure [и др.] // Chemistry of Materials. — 2016. — Т. 28, № 5. — С. 1348—1354.
37. Parity-forbidden transitions and their impact on the optical absorption properties of lead-free metal halide perovskites and double perovskites [Текст] / W. Meng [и др.] // The journal of physical chemistry letters. — 2017. — Т. 8, № 13. — С. 2999—3007.
38. Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds [Текст] / J. Goodenough [и др.]. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 1970.
39. Antagonism between Spin–Orbit Coupling and Steric Effects Causes Anomalous Band Gap Evolution in the Perovskite Photovoltaic Materials CH₃NH₃Sn_{1–x}Pb_xI₃ [Текст] / J. Im [и др.] // The journal of physical chemistry letters. — 2015. — Т. 6, № 17. — С. 3503—3509.
40. Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process [Текст] / S. A. Kulkarni [и др.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2014. — Т. 2, № 24. — С. 9221—9225.
41. Structural, optical, and electronic studies of wide-bandgap lead halide perovskites [Текст] / R. Comin [и др.] // Journal of Materials Chemistry C. — 2015. — Т. 3, № 34. — С. 8839—8843.
42. Mixed cation hybrid lead halide perovskites with enhanced performance and stability [Текст] / F. Xu [и др.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2017. — Т. 5, № 23. — С. 11450—11461.
43. Triple-cation mixed-halide perovskites: towards efficient, annealing-free and air-stable solar cells enabled by Pb (SCN)₂ additive [Текст] / Y. Sun [и др.] // Scientific reports. — 2017. — Т. 7, № 1. — С. 1—7.

44. Single crystals of caesium formamidinium lead halide perovskites: solution growth and gamma dosimetry [Текст] / О. Nazarenko [и др.] // NPG Asia Materials. — 2017. — Т. 9, № 4. — e373—e373.
45. Formability of ABX₃ (X= F, Cl, Br, I) Halide Perovskites [Текст] / С. Li [и др.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. — 2008. — Т. 64, № 6. — С. 702—707.
46. *Becker, M.* Formation of hybrid ABX₃ perovskite compounds for solar cell application: first-principles calculations of effective ionic radii and determination of tolerance factors [Текст] / М. Becker, Т. Klüner, М. Wark // Dalton Transactions. — 2017. — Т. 46, № 11. — С. 3500—3509.
47. *Shannon, R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [Текст] / R. D. Shannon // Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography. — 1976. — Т. 32, № 5. — С. 751—767.
48. *Weber, O.* Phase behaviour and composition in the formamidinium–methylammonium hybrid lead iodide perovskite solid solution [Текст] / О. Weber, В. Charles, М. Weller // Journal of Materials Chemistry A. — 2016. — Т. 4, № 40. — С. 15375—15382.
49. *Downs, A.* Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium [Текст] / А. Downs. — Netherlands : Springer, 1993.
50. *Cox, D.* Exotic Kondo effects in metals: magnetic ions in a crystalline electric field and tunnelling centres [Текст] / D. Cox, А. Zawadowski // Advances in Physics. — 1998. — Т. 47, № 5. — С. 599—942.
51. Ligand-hole in [SnI₆] unit and origin of band gap in photovoltaic perovskite variant Cs₂SnI₆ [Текст] / Z. Xiao [и др.] // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 2015. — Т. 88, № 9. — С. 1250—1255.
52. High-efficiency rubidium-incorporated perovskite solar cells by gas quenching [Текст] / М. Zhang [и др.] // ACS Energy Letters. — 2017. — Т. 2, № 2. — С. 438—444.
53. Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications [Текст] / Н. Huang [и др.] // NPG Asia Materials. — 2016. — Т. 8, № 11. — e328—e328.

54. CH₃NH₃PbCl₃ single crystals: inverse temperature crystallization and visible-blind UV-photodetector [Текст] / G. Maculan [и др.] // The journal of physical chemistry letters. — 2015. — Т. 6, № 19. — С. 3781—3786.
55. FAPbCl₃ perovskite as alternative interfacial layer for highly efficient and stable polymer solar cells [Текст] / J. Wang [и др.] // Advanced Electronic Materials. — 2016. — Т. 2, № 11. — С. 1600329.
56. *Ding, J.* Progress in organic-inorganic hybrid halide perovskite single crystal: growth techniques and applications [Текст] / J. Ding, Q. Yan // Science China Materials. — 2017. — Т. 60, № 11. — С. 1063—1078.
57. Ruddlesden–Popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors [Текст] / C. C. Stoumpos [и др.] // Chemistry of Materials. — 2016. — Т. 28, № 8. — С. 2852—2867.
58. Layered 2D alkyldiammonium lead iodide perovskites: synthesis, characterization, and use in solar cells [Текст] / M. Safdari [и др.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2016. — Т. 4, № 40. — С. 15638—15646.
59. *Baker, R. J.* “Gal”: A versatile reagent for the synthetic chemist [Текст] / R. J. Baker, C. Jones // Dalton Transactions. — 2005. — № 8. — С. 1341—1348.
60. *B.K.Sharma.* Objective Pre Engineering Chemistry. Paperback [Текст] / B.K.Sharma. — Meerut, India : Krishna prakashan, 2015.
61. Intrinsic instability of Cs₂In (I) M (III) X₆ (M= Bi, Sb; X= halogen) double perovskites: a combined density functional theory and experimental study [Текст] / Z. Xiao [и др.] // Journal of the American Chemical Society. — 2017. — Т. 139, № 17. — С. 6054—6057.
62. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications [Текст] / N. K. Noel [и др.] // Energy & Environmental Science. — 2014. — Т. 7, № 9. — С. 3061—3068.
63. *Abate, A.* Perovskite solar cells go lead free [Текст] / A. Abate // Joule. — 2017. — Т. 1, № 4. — С. 659—664.
64. *Toshniwal, A.* Development of organic-inorganic tin halide perovskites: a review [Текст] / A. Toshniwal, V. Kheraj // Solar Energy. — 2017. — Т. 149. — С. 54—59.

65. *Huang, L.-y.* Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites CsSnCl₃, CsSnBr₃, and CsSnI₃ [Текст] / L.-y. Huang, W. R. Lambrecht // *Physical Review B*. — 2013. — Т. 88, № 16. — С. 165203.
66. Stabilizing the α -phase of CsPbI₃ perovskite by sulfobetaine zwitterions in one-step spin-coating films [Текст] / Q. Wang [и др.] // *Joule*. — 2017. — Т. 1, № 2. — С. 371—382.
67. Tunable Band Gap and Long Carrier Recombination Lifetime of Stable Mixed CH₃NH₃Pb_xSn_{1-x}Br₃ Single Crystals [Текст] / D. Ju [и др.] // *Chemistry of Materials*. — 2018. — Т. 30, № 5. — С. 1556—1565.
68. Structure and Successive Phase Transitions of RGeBr₃ (R= Alkylammonium) Studied by Means of NQR [Текст] / T. Okuda [и др.] // *ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG A*. — 1996. — Т. 51. — С. 686—692.
69. Chloride ion conductor CH₃NH₃GeCl₃ studied by Rietveld analysis of X-ray diffraction and ³⁵Cl NMR [Текст] / K. Yamada [и др.] // *Solid State Ionics*. — 1995. — Т. 79. — С. 152—157.
70. Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties [Текст] / C. C. Stoumpos [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2015. — Т. 137, № 21. — С. 6804—6819.
71. Lead-free mixed tin and germanium perovskites for photovoltaic application [Текст] / M.-G. Ju [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2017. — Т. 139, № 23. — С. 8038—8043.
72. Exploring the properties of lead-free hybrid double perovskites using a combined computational-experimental approach [Текст] / Z. Deng [и др.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2016. — Т. 4, № 31. — С. 12025—12029.
73. Route to stable lead-free double perovskites with the electronic structure of CH₃NH₃PbI₃: a case for mixed-cation [Cs/CH₃NH₃/CH(NH₂)₂]₂InBiBr₆ [Текст] / G. Volonakis [и др.] // *The journal of physical chemistry letters*. — 2017. — Т. 8, № 16. — С. 3917—3924.
74. Bandgap engineering of lead-free double perovskite Cs₂AgBiBr₆ through trivalent metal alloying [Текст] / K.-z. Du [и др.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2017. — Т. 56, № 28. — С. 8158—8162.

75. Halide-dependent electronic structure of organolead perovskite materials [Текст] / A. Buin [и др.] // Chemistry of Materials. — 2015. — Т. 27, № 12. — С. 4405—4412.
76. Excitonic emissions and above-band-gap luminescence in the single-crystal perovskite semiconductors CsPbBr₃ and CsPbCl₃ [Текст] / M. Sebastian [и др.] // Physical Review B. — 2015. — Т. 92, № 23. — С. 235210.
77. Defect Activity in Lead Halide Perovskites [Текст] / S. G. Motti [и др.] // Advanced Materials. — 2019. — Т. 31, № 47. — С. 1901183.
78. *Yin, W.-J.* Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber [Текст] / W.-J. Yin, T. Shi, Y. Yan // Applied Physics Letters. — 2014. — Т. 104, № 6. — С. 063903.
79. Efficient perovskite solar cells by metal ion doping [Текст] / J. T.-W. Wang [и др.] // Energy & Environmental Science. — 2016. — Т. 9, № 9. — С. 2892—2901.
80. N-type doping and energy states tuning in CH₃NH₃Pb_{1-x}Sb_{2x/3}I₃ perovskite solar cells [Текст] / J. Zhang [и др.] // ACS Energy Letters. — 2016. — Т. 1, № 3. — С. 535—541.
81. *Oku, T.* Effects of antimony addition to perovskite-type CH₃NH₃PbI₃ photovoltaic devices [Текст] / T. Oku, Y. Ohishi, A. Suzuki // Chemistry Letters. — 2016. — Т. 45, № 2. — С. 134—136.
82. Arsenic and chlorine co-doping to CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells [Текст] / Т. Hamatani [и др.] // Advances in Materials Physics and Chemistry. — 2017. — Т. 7, № 1. — С. 1—10.
83. Fabrication and Characterization of Element-Doped Perovskite Solar Cells [Текст] / Т. Oku [и др.] // Nanostructured Solar Cells. — 2017. — С. 217—243.
84. Heterovalent dopant incorporation for bandgap and type engineering of perovskite crystals [Текст] / A. L. Abdelhady [и др.] // The journal of physical chemistry letters. — 2016. — Т. 7, № 2. — С. 295—301.
85. Enhanced optical absorption via cation doping hybrid lead iodine perovskites [Текст] / Z.-K. Tang [и др.] // Scientific reports. — 2017. — Т. 7, № 1. — С. 1—7.

86. *Timmermans, C.* The luminescence and photoconductivity of Cs₃Bi₂Br₉ single crystals [Текст] / C. Timmermans, G. Blasse // *Journal of Luminescence*. — 1981. — Т. 24. — С. 75—78.
87. Bandgap narrowing in Bi-doped CH₃NH₃PbCl₃ perovskite single crystals and thin films [Текст] / Z. Zhang [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2017. — Т. 121, № 32. — С. 17436—17441.
88. Bi³⁺-doped CH₃NH₃PbI₃: Red-shifting absorption edge and longer charge carrier lifetime [Текст] / R. Wang [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — Т. 695. — С. 555—560.
89. Air-stable CsPb_{1-x}Bi_xBr₃ (0 ≤ x ≤ 1) perovskite crystals: optoelectronic and photostriction properties [Текст] / X. Miao [и др.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2017. — Т. 5, № 20. — С. 4931—4939.
90. Impact of chemical doping on optical responses in bismuth-doped CH₃NH₃PbBr₃ single crystals: carrier lifetime and photon recycling [Текст] / Y. Yamada [и др.] // *The journal of physical chemistry letters*. — 2017. — Т. 8, № 23. — С. 5798—5803.
91. Impact of Bi³⁺ heterovalent doping in organic–inorganic metal halide perovskite crystals [Текст] / P. K. Nayak [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2018. — Т. 140, № 2. — С. 574—577.
92. Long minority-carrier diffusion length and low surface-recombination velocity in inorganic lead-free CsSnI₃ perovskite crystal for solar cells [Текст] / B. Wu [и др.] // *Advanced Functional Materials*. — 2017. — Т. 27, № 7. — С. 1604818.
93. *Scaife, D. E.* Crystal preparation and properties of cesium tin (II) trihalides [Текст] / D. E. Scaife, P. F. Weller, W. G. Fisher // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1974. — Т. 9, № 3. — С. 308—314.
94. Formation of hybrid perovskite tin iodide single crystals by top-seeded solution growth [Текст] / Y. Dang [и др.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2016. — Т. 55, № 10. — С. 3447—3450.
95. Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth [Текст] / M. I. Saidaminov [и др.] // *Chemical communications*. — 2015. — Т. 51, № 100. — С. 17658—17661.

96. Understanding the cubic phase stabilization and crystallization kinetics in mixed cations and halides perovskite single crystals [Текст] / L.-Q. Xie [и др.] // Journal of the American Chemical Society. — 2017. — Т. 139, № 9. — С. 3320—3323.
97. A formamidinium–methyammonium lead iodide perovskite single crystal exhibiting exceptional optoelectronic properties and long-term stability [Текст] / W.-G. Li [и др.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2017. — Т. 5, № 36. — С. 19431—19438.
98. Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination [Текст] / Y. Fang [и др.] // Nature Photonics. — 2015. — Т. 9, № 10. — С. 679—686.
99. Structure and growth control of organic–inorganic halide perovskites for optoelectronics: From polycrystalline films to single crystals [Текст] / Y. Chen [и др.] // Advanced Science. — 2016. — Т. 3, № 4. — С. 1500392.
100. High-Temperature Ionic Epitaxy of Halide Perovskite Thin Film and the Hidden Carrier Dynamics [Текст] / Y. Wang [и др.] // Advanced Materials. — 2017. — Т. 29, № 35. — С. 1702643.
101. NMR study of ionic conduction in the perovskite-type halides [Text] / T. Kanashiro [et al.] // Defects in insulating materials. Proceedings of the XII International Conference. — 1992.
102. Formation of perovskite heterostructures by ion exchange [Текст] / N. T. Shewmon [и др.] // ACS applied materials & interfaces. — 2016. — Т. 8, № 48. — С. 33273—33279.
103. An optical dynamic study of MAPbBr₃ single crystals passivated with MAPbCl₃/I₃-MAPbBr₃ heterojunctions [Текст] / H. Lu [и др.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2017. — Т. 19, № 6. — С. 4516—4521.
104. High-Performance Photodetectors Based on Solution-Processed Epitaxial Grown Hybrid Halide Perovskites [Текст] / L. Ji [и др.] // Nano Letters. — 2018. — Т. 18, № 2. — С. 994—1000.
105. Epitaxial halide perovskite lateral double heterostructure [Текст] / Y. Wang [и др.] // ACS nano. — 2017. — Т. 11, № 3. — С. 3355—3364.
106. Carrier lifetime enhancement in halide perovskite via remote epitaxy [Текст] / J. Jiang [и др.] // Nature communications. — 2019. — Т. 10, № 1. — С. 1—12.

107. Wide band-gap tuning in Sn-based hybrid perovskites through cation replacement: the FA $1-x$ MA x SnBr₃ mixed system [Текст] / С. Ferrara [и др.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2017. — Т. 5, № 19. — С. 9391—9395.
108. Anomalous band gap behavior in mixed Sn and Pb perovskites enables broadening of absorption spectrum in solar cells [Текст] / F. Hao [и др.] // Journal of the American Chemical Society. — 2014. — Т. 136, № 22. — С. 8094—8099.
109. Perovskite FA $1-x$ MA x PbI₃ for solar cells: films formation and properties [Текст] / B. Slimi [и др.] // Energy Procedia. — 2016. — Т. 102. — С. 87—95.
110. Davey, W. P. Precision measurements of crystals of the alkali halides [Текст] / W. P. Davey // Physical Review. — 1923. — Т. 21, № 2. — С. 143.
111. Linaburg, M. R. Studies of Halide Perovskites CsPbX₃, RbPbX₃ (X= Cl-, Br-, I-), and Their Solid Solutions [Текст] : дис. ... канд. / Linaburg Matthew Ronald. — The Ohio State University, 2015.
112. П.К.Кашкаров. Оптика твердого тела и систем пониженной размерности [Текст] / П.К.Кашкаров, В. Тимошенко. — Москва : Пульс, 2008.
113. Lee, J. Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 К [Текст] / J. Lee, E. S. Koteles, M. Vassell // Physical Review B. — 1986. — Т. 33, № 8. — С. 5512.
114. Агекян, В. Люминесценция полупроводниковых кристаллов [Текст] / В. Агекян, Н. Григорьева. — Санкт-Петербург : СПбГУ, 2016.
115. High detectivity and rapid response in perovskite CsPbBr₃ single-crystal photodetector [Текст] / J. Ding [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2017. — Т. 121, № 9. — С. 4917—4923.
116. Band gaps of the lead-free halide double perovskites Cs₂BiAgCl₆ and Cs₂BiAgBr₆ from theory and experiment [Текст] / M. R. Filip [и др.] // The journal of physical chemistry letters. — 2016. — Т. 7, № 13. — С. 2579—2585.
117. Wikipedia The Free Encyclopedia [Текст]. — <https://en.wikipedia.org/>.
118. Microstructural analysis and optical properties of the halide double perovskite Cs₂BiAgBr₆ single crystals [Текст] / O. Lozhkina [и др.] // Chemical Physics Letters. — 2018. — Т. 694. — С. 18—22.

119. *Miyata, K.* Lead halide perovskites: Crystal-liquid duality, phonon glass electron crystals, and large polaron formation [Текст] / K. Miyata, T. L. Atallah, X.-Y. Zhu // *Science Advances*. — 2017. — Т. 3, № 10. — e1701469.
120. Quantification of re-absorption and re-emission processes to determine photon recycling efficiency in perovskite single crystals [Текст] / Y. Fang [и др.] // *Nature communications*. — 2017. — Т. 8, № 1. — С. 1—9.
121. Role of the A-Site Cation in Low-Temperature Optical Behaviors of APbBr₃ (A = Cs, CH₃NH₃) [Текст] / H. Ryu [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2021. — Т. 143, № 5. — С. 2340—2347.
122. Hydrogen-like Wannier–Mott excitons in single crystal of methylammonium lead bromide perovskite [Текст] / J. Tilchin [и др.] // *ACS nano*. — 2016. — Т. 10, № 6. — С. 6363—6371.
123. Nonlinear carrier interactions in lead halide perovskites and the role of defects [Текст] / A. R. Srimath Kandada [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2016. — Т. 138, № 41. — С. 13604—13611.
124. *Varshni, Y. P.* Temperature dependence of the energy gap in semiconductors [Текст] / Y. P. Varshni // *physica*. — 1967. — Т. 34, № 1. — С. 149—154.
125. Extremely low inhomogeneous broadening of exciton lines in shallow (In, Ga) As/GaAs quantum wells [Текст] / S. Poltavtsev [и др.] // *Solid state communications*. — 2014. — Т. 199. — С. 47—51.
126. *Haug, H.* Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors [Текст] / H. Haug, S. W. Koch. — World Scientific Publishing Company, 2009.
127. Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide [Текст] / F. Brivio [и др.] // *Physical Review B*. — 2015. — Т. 92, № 14. — С. 144308.
128. Local polar fluctuations in lead halide perovskite crystals [Текст] / O. Yaffe [и др.] // *Physical review letters*. — 2017. — Т. 118, № 13. — С. 136001.
129. Identification of the symmetry of phonon modes in CsPbCl₃ in phase IV by Raman and resonance-Raman scattering [Текст] / D. M. Calistru [и др.] // *Journal of applied physics*. — 1997. — Т. 82, № 11. — С. 5391—5395.

130. Invalidity of Band-Gap Engineering Concept for Bi³⁺ Heterovalent Doping in CsPbBr₃ Halide Perovskite [Текст] / О. А. Lozhkina [и др.] // The journal of physical chemistry letters. — 2018. — Т. 9, № 18. — С. 5408—5411.
131. Effect of bismuth substitution for lead in CsPbBr₃ perovskite [Текст] / М. Elizarov [и др.] // Journal of Physics: Conference Series. Т. 993. — IOP Publishing. 2018. — С. 012004.
132. Absorption F-sum rule for the exciton binding energy in methylammonium lead halide perovskites [Текст] / N. Sestu [и др.] // The journal of physical chemistry letters. — 2015. — Т. 6, № 22. — С. 4566—4572.
133. *Wolf, C.* Exciton and lattice dynamics in low-temperature processable CsPbBr₃ thin-films [Текст] / C. Wolf, T.-W. Lee // Materials today energy. — 2018. — Т. 7. — С. 199—207.

Список рисунков

- 1.1 Свойства зонной и кристаллической структур системы AlAs-GaAs:
 (a) зависимость ширины запрещенной зоны от параметров кристаллической решетки ковалентных полупроводников A₃B₅^[4],
 (b) фазовая диаграмма AlAs-GaAs^[3] и (c) зонная структура твердого раствора Al_xGa_{1-x}As^[3] 10
- 1.2 Схема фазовых переходов MAPbI₃ при повышении температуры из искаженных орторомбической и тетрагональной в высокосимметричную кубическую фазу 14
- 1.3 Схемы молекулярных орбиталей толерантных и не толерантных к дефектам структур^[30] 15
- 1.4 Схема влияния уменьшения радиуса катиона А на ширину запрещенной зоны кубических галогенидных перовскитов (в центре) . 16
- 1.5 Схема гетеровалентного замещения катиона В в галогенидных перовскитах, приводящая к структуре эльпасолита 16
- 1.6 Данные первопринципных расчетов об энергетическом положении точечных дефектов галогенидных перовскитов (a) MAPbBr₃^[77] и (b) CsPbBr₃^[76] 21
- 1.7 Данные первопринципных расчетов об энергетическом положении точечных дефектов галогенидного перовскита MAPbI₃^[78] 21
- 1.8 Проводимость и концентрация основных носителей заряда в монокристаллах MAPbBr₃, допированных висмутом^[84] 22
- 1.9 Зависимости ширины запрещенной зоны от кубического (для структур $Pm - 3m$ и $Fm - 3m$) или псевдокубического (для структур $P4mm$, $Amm2$, $I4mcm$ и $Rnma$) параметров кристаллической ячейки. Красным пунктиром обозначены параметры ячейки NaCl, NaBr и NaI, которые могут служить в качестве подложки или *cap layer*, черным пунктиром — данные о твердых растворах данных соединений. График построен по данным ряда работ^[33;54;55;66;67;72;92;95;107—111] 25
- 2.1 Закон дисперсии для бесконечного полупроводникового кристалла^[112] 28

2.2	Заполнение энергетических зон полупроводника при термическом (a) и квазитермическом (b) равновесии	28
2.3	Закон дисперсии экситона в полупроводнике ^[112]	31
3.1	Взаимодействие пучка электронов с веществом ^[117] : (a) Типы взаимодействия электронов с веществом, (b) модель области взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца и (c) вероятности Оже- и рентгеновской релаксации ^[117]	39
4.1	Микрофотографии монокристаллов (a) MAPbBr ₃ , (b) CsPbBr ₃ , (c) Cs ₂ AgBiBr ₆ и (d) MAPbI ₃	45
4.2	Энергодисперсионные спектры и линии дифракции обратнорассеянных электронов для (a, b) MAPbBr ₃ , (c, d) CsPbBr ₃ , (e, f) Cs ₂ AgBiBr ₆ и (g, h) MAPbI ₃	46
4.3	Низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов галогенидных перовскитов: спектры фотолюминесценции (a, b) MAPbBr ₃ при 1,4 К, (c, d) CsPbBr ₃ при 3 К и (e, f) MAPbI ₃ при 3 К, демонстрирующие пики свободного экситона (FE), излучательной рекомбинации на дефектах (SRH) и фонные реплики. На вкладках указаны зависимости интенсивностей пиков FE и SRH от температуры и интенсивности возбуждающего оптического излучения.	48
4.4	Сдвиг положения пиков фотолюминесценции монокристаллов галогенидных перовскитов при изменении температуры (на вкладках зависимость полуширины пика свободного экситона на полувысоте в зависимости от температуры материала) и аппроксимация температурной зависимости интенсивности фотолюминесценции уравнением Аррениуса для (a, b) MAPbBr ₃ , (c, d) CsPbBr ₃ и (e, f) MAPbI ₃	49
4.5	Зависимость энергии связи экситона от ширины запрещенной зоны для некоторых традиционных полупроводников (синие точки) и исследованных галогенидных перовскитов на основе свинца (красные точки)	50

- 4.6 (a) теоретическое моделирование зонной структуры $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ с учетом спин-орбитального взаимодействия (синие линии) и без учета (красные линии)^[116], стрелками обозначены нижайшие электронные переходы: L-X (красная), Г-X (синяя) и X-X (зеленая), (b) спектр низкотемпературной фотолюминесценции $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, разложенный на три гауссиана, соответствующих нижайшим электронным переходам и микрофотографии PL MAPbBr_3 и $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ на вкладке 51
- 4.7 Температурные зависимости рамановского рассеяния от температуры и соотнесение фононных реплик с линиями низкотемпературного рамановского рассеяния для (a, b) MAPbBr_3 , (c, d) CsPbBr_3 и (e, f) MAPbI_3 53
- 4.8 Фотографии монокристаллов CsPbBr_3 с различной концентрацией допирования висмутом 54
- 4.9 (a) EDX спектр монокристалла CsPbBr_3 5% Bi/Pb, (b) EBSD паттерн с решением *Pnma* монокристалла CsPbBr_3 5% Bi/Pb 54
- 4.10 (a) SEM-изображение поверхности скола монокристалла CsPbBr_3 5% Bi/Pb, на поверхности отсутствуют включения других фаз, (b) XPS пик Bi в допированных монокристаллах. Содержание Bi в порошках (по ICP-MS) и монокристаллах на вкладке 55
- 4.11 (a) Рентгеновские дифрактограммы порошков CsPbBr_3 , допированных висмутом, (b) SEM-изображение порошка CsPbBr_3 5% Bi/Pb 56
- 4.12 (a) Спектры диффузного отражения света порошков CsPbBr_3 , допированных висмутом, (b) Графики Тауца для расчета оптического зазора 56
- 4.13 (a) Спектры PL монокристаллов CsPbBr_3 , допированных висмутом, величины интенсивности и FWHM свободного экситона от концентрации висмута (на вкладке), (b) величины микронапряжений кристаллов CsPbBr_3 , допированных висмутом, рассчитанные по данным XRD (на вкладке графики Вильямсона-Холла) 57
- 4.14 Спектры фотолюминесценции порошков CsPbBr_3 , допированных висмутом 58
- 4.15 Структура валентной зоны монокристаллов CsPbBr_3 , допированных висмутом, по данным UPS 58

4.16	Оптические микрофотографии поверхности скола монокристалла вблизи гетерограницы $\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3$ в режиме отраженного и проходящего света	59
4.17	EDX карты распределения элементов вблизи гетерограницы $\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3$	60
4.18	Гетеропереход $\text{CsPbBr}_3/\text{MAPbBr}_3$ на сколе монокристалла: (а, с) паттерны EBSD соответствующих областей CsPbBr_3 и MAPbBr_3 , (b) BSE SEM гетероперехода $\text{CsPbBr}_3/\text{MAPbBr}_3$, более тяжелый CsPbBr_3 светлее	60
4.19	(а) 10 К UPS монокристаллов CsPbBr_3 и MAPbBr_3 , на вкладке определение VBM, (b) структура гетероперехода между CsPbBr_3 и MAPbBr_3	61
4.20	(а) PL гетерограницы $\text{CsPbBr}_3/\text{MAPbBr}_3$ при облучении 405 нм лазером, (b) спектры микрофотолюминесценции в области чистых CsPbBr_3 (1), MAPbBr_3 (2) и вблизи гетерограницы (3)	62

Список таблиц

1	Теоретически предсказанные данные о структуре запрещенной зоны галогенидных перовскитов и нижайшем электронном переходе при замещении катиона В ^[37]	17
2	Ионные радиусы элементов для расчета октаэдрического фактора и фактора толерантности, красным отмечены галлий, германий, мышьяк и сурьма, обладающие слишком малым радиусом для образования устойчивых перовскитных соединений ^[47—51]	19
3	Количества реагентов для синтеза допированных висмутом монокристаллов CsPbBr ₃	35
4	Количества реагентов для синтеза допированных висмутом монокристаллов CsPbBr ₃	37

Приложение А

Октаэдрический фактор μ и фактор толерантности τ для катионов В с неподеленной парой на валентной s -орбитали

Рассчитанные значения октаэдрического фактора μ и фактора толерантности τ для катионов В, имеющих неподеленную пару на валентной s -орбитали; значения, предсказывающие стабильные и нестабильные соединения, выделены зеленым и красным соответственно

Формула	μ	τ	Формула	μ	τ	Формула	μ	τ
Ge^{2+}			Ga^{+}			As^{3+}		
RbGeCl ₃	0,403	0,983	[RbGaCl ₃] ⁻	0,624	0,849	[RbAsCl ₃] ⁺	0,320	1,045
RbGeBr ₃	0,372	0,967	[RbGaBr ₃] ⁻	0,574	0,842	[RbAsBr ₃] ⁺	0,296	1,025
RbGeI ₃	0,332	0,946	[RbGaI ₃] ⁻	0,514	0,833	[RbAsI ₃] ⁺	0,264	0,997
CsGeCl ₃	0,403	1,027	[CsGaCl ₃] ⁻	0,624	0,888	[CsAsCl ₃] ⁺	0,320	1,092
CsGeBr ₃	0,372	1,010	[CsGaBr ₃] ⁻	0,574	0,879	[CsAsBr ₃] ⁺	0,296	1,069
CsGeI ₃	0,332	0,985	[CsGaI ₃] ⁻	0,514	0,866	[CsAsI ₃] ⁺	0,264	1,038
MAGeCl ₃	0,403	1,108	[MAGaCl ₃] ⁻	0,624	0,957	[MAAsCl ₃] ⁺	0,320	1,178
MAGeBr ₃	0,372	1,086	[MAGaBr ₃] ⁻	0,574	0,945	[MAAsBr ₃] ⁺	0,296	1,150
MAGeI ₃	0,332	1,054	[MAGaI ₃] ⁻	0,514	0,928	[MAAsI ₃] ⁺	0,264	1,112
FAGeCl ₃	0,403	1,208	[FAGaCl ₃] ⁻	0,624	1,044	[FAAsCl ₃] ⁺	0,320	1,284
FAGeBr ₃	0,372	1,180	[FAGaBr ₃] ⁻	0,574	1,028	[FAAsBr ₃] ⁺	0,296	1,250
FAGeI ₃	0,332	1,142	[FAGaI ₃] ⁻	0,514	1,005	[FAAsI ₃] ⁺	0,264	1,203
Sn^{2+}			In^{+}			Sb^{3+}		
RbSnCl ₃	0,514	0,911	[RbInCl ₃] ⁻	0,729	0,798	[RbSbCl ₃] ⁺	0,420	0,971
RbSnBr ₃	0,474	0,901	[RbInBr ₃] ⁻	0,673	0,793	[RbSbBr ₃] ⁺	0,388	0,957
RbSnI ₃	0,423	0,886	[RbInI ₃] ⁻	0,600	0,788	[RbSbI ₃] ⁺	0,345	0,937
CsSnCl ₃	0,514	0,952	[CsInCl ₃] ⁻	0,729	0,834	[CsSbCl ₃] ⁺	0,420	1,015
CsSnBr ₃	0,474	0,940	[CsInBr ₃] ⁻	0,673	0,828	[CsSbBr ₃] ⁺	0,388	0,998
CsSnI ₃	0,423	0,922	[CsInI ₃] ⁻	0,600	0,820	[CsSbI ₃] ⁺	0,345	0,975
MASnCl ₃	0,514	1,027	[MAInCl ₃] ⁻	0,729	0,899	[MASbCl ₃] ⁺	0,420	1,095
MASnBr ₃	0,474	1,011	[MAInBr ₃] ⁻	0,673	0,890	[MASbBr ₃] ⁺	0,388	1,074
MASnI ₃	0,423	0,987	[MAInI ₃] ⁻	0,600	0,878	[MASbI ₃] ⁺	0,345	1,044
FASnCl ₃	0,514	1,120	[FAInCl ₃] ⁻	0,729	0,981	[FASbCl ₃] ⁺	0,420	1,194
FASnBr ₃	0,474	1,099	[FAInBr ₃] ⁻	0,673	0,968	[FASbBr ₃] ⁺	0,388	1,167
FASnI ₃	0,423	1,069	[FAInI ₃] ⁻	0,600	0,950	[FASbI ₃] ⁺	0,345	1,130
Pb^{2+}			Tl^{+}			Bi^{3+}		
RbPbCl ₃	0,657	0,832	[RbTlCl ₃] ⁻	0,829	0,754	[RbBiCl ₃] ⁺	0,569	0,879
RbPbBr ₃	0,607	0,826	[RbTlBr ₃] ⁻	0,705	0,752	[RbBiBr ₃] ⁺	0,526	0,870
RbPbI ₃	0,541	0,818	[RbTlI ₃] ⁻	0,682	0,749	[RbBiI ₃] ⁺	0,468	0,858
CsPbCl ₃	0,657	0,870	[CsTlCl ₃] ⁻	0,829	0,788	[CsBiCl ₃] ⁺	0,569	0,919
CsPbBr ₃	0,607	0,862	[CsTlBr ₃] ⁻	0,705	0,785	[CsBiBr ₃] ⁺	0,526	0,908
CsPbI ₃	0,541	0,851	[CsTlI ₃] ⁻	0,682	0,780	[CsBiI ₃] ⁺	0,468	0,893
MAPbCl ₃	0,657	0,938	[MATlCl ₃] ⁻	0,829	0,850	[MABiCl ₃] ⁺	0,569	0,991

Приложение Б

Список использованных для синтеза материалов и реактивов

- MABr , химически чистый
- CsBr , химически чистый
- PbBr_2 , химически чистый
- AgBr , химически чистый
- BiBr_3 , химически чистый
- Диметилформамид, особо чистый
- Диметилсульфоксид, особо чистый
- Кислота бромистая, 48%
- Этанол, 95%
- Вода дистиллированная
- Весы аналитические лабораторные, I специальный класс точности, дискретность 0,0001 г
- Магнитная мешалка с нагревательной керамической поверхностью
- Поляризационный оптический стереомикроскоп Leica M205
- Шпатели металлические
- Лабораторные дозаторы переменного объема 2-20, 10-100 и 100-1000 $\mu\text{л}$
- Пипетки 5 мл с пипетатором
- Мерные колбы 10 мл, второй класс точности
- Воронки стеклянные, $d=36$ мм
- Бюксы лабораторные стеклянные 20 и 100 мл
- Стаканы лабораторные стеклянные 100 мл
- Шприцевые целлюлозные фильтры, диаметр пор 0,2 $\mu\text{м}$
- Пинцет анатомический 125 мм
- Скальпель хирургический
- Пробирки эппендорфа одноразовые 2 мл
- Пробирки конические одноразовые с винтовой крышкой 10 мл