

Особенности температурных зависимостей фотопроводимости пленок металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

© Д.В. Амасев¹, А.Р. Тамеев², А.Г. Казанский^{3,†}

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

† E-mail: kazanski@phys.msu.ru

Поступила в Редакцию 2 июля 2019 г.

В окончательной редакции 15 июля 2019 г.

Принята к публикации 15 июля 2019 г.

Исследовано влияние температуры на фотопроводимость и ее спектральную зависимость для тонких пленок металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Измерения, проведенные при температурах ниже комнатной, обнаружили особенности изменения фотопроводимости с температурой в области фазового перехода от тетрагональной к орторомбической структуре (140–170 К). На основании анализа влияния температуры на характер изменения спектральных зависимостей фотопроводимости в области фазового перехода предложены механизмы, определяющие наблюдаемое изменение фотопроводимости.

Ключевые слова: перовскиты, фотопроводимость, фазовый переход, спектральная зависимость.

DOI: 10.21883/FTP.2019.12.48615.9202

1. Введение

Металлоорганические материалы со структурой перовскитов в последние годы привлекают к себе внимание все большего количества исследователей. Это связано с возможностью создания на их основе дешевых солнечных элементов на гибких подложках с высокой эффективностью преобразования света (22% [1]). В большинстве исследований, посвященных перовскитам и использованию этих материалов для создания солнечных элементов, основные характеристики материалов получали из анализа параметров фотовольтаических структур на их основе. Результаты измерений характеристик непосредственно самого материала представлены в литературе в значительно меньшей степени. Одним из основных свойств металлоорганических перовскитов, определяющих перспективы их использования в фотовольтаике, является фотопроводимость. Исследование фотопроводимости позволяет получить информацию о процессах генерации, транспорта и рекомбинации неравновесных носителей заряда. Поскольку солнечные батареи работают в области комнатных температур, в большинстве работ, посвященных фотопроводимости, исследования проведены при комнатной температуре и температурах, несколько превышающих комнатную. В то же время имеющиеся данные указывают на возможные особенности поведения различных параметров перовскитов, в том числе и фотопроводимости, при низких температурах в области фазового перехода от тетрагональной к орторомбической структуре при температуре $T_g = 150\text{--}170\text{ К}$ [2–5]. Характер представленных в литературе температурных зависимостей фотопроводимости

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и их интерпретация в опубликованных работах различаются [2,6–10]. В частности, в работе [6] в монокристаллах $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при их возбуждении квантами с энергией, большей ширины запрещенной зоны (E_g), в области температур от 50 до 150 К наблюдалось уменьшение фотопроводимости с ростом температуры. Авторы считают, что уменьшение фотопроводимости связано с ростом темпа рекомбинации носителей заряда. Аналогичный результат получен в [8]. В монокристаллическом $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при возбуждении его белым светом наблюдалось уменьшение фотопроводимости с ростом температуры в области $T < 120\text{ К}$. При $T > 150\text{ К}$ фотопроводимость увеличивалась с ростом температуры. Авторы [8] считают, что с ростом температуры при низких температурах уменьшается подвижность носителей заряда, а при высоких температурах увеличивается их концентрация. Фотопроводимость микрокристаллического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при возбуждении его квантами с энергией 2 эВ исследовали в [2]. Информацию о фотопроводимости получали с помощью методики, при которой осуществляется зондирование освещенной светом пленки СВЧ излучением. Получено, что фотопроводимость возрастает с ростом температуры в области $T < 150\text{ К}$ и уменьшается при $T > 150\text{ К}$. Авторы [2] связали наблюдаемый рост и уменьшение фотопроводимости соответственно с ростом концентрации носителей заряда при $T < 150\text{ К}$ и уменьшением их подвижности и увеличением рекомбинации при $T > 150\text{ К}$. Фотопроводимость микрокристаллического перовскита, сформированного на слое TiO_2 , при возбуждении его белым светом исследовали также в работе [7]. Авторы [7] также наблюдали уменьшение фотопроводимости

с ростом температуры в области 20–80°C, что связано, по их мнению, с увеличением рекомбинации. Однако согласно работе [9] в области температур > 150 К фотопроводимость микрокристаллического $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ слабо возрастает с ростом T . Представленное выше различие полученных в различных работах зависимостей фотопроводимости $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ от температуры может быть связано с различной структурой материала вследствие различия в технологии его получения. Отличие в структуре может, в свою очередь, влиять на механизмы переноса носителей заряда и процессы их рекомбинации в материале. Заметим, что использование различных методик для получения информации о фотопроводимости, в частности, измерений фотопроводимости на постоянном токе и использование СВЧ методики, также может привести к различным результатам для образцов с микрокристаллической структурой.

В этой связи нами было исследовано влияние температуры в области ниже комнатной на фотопроводимость и на ее спектральную зависимость в слоях металлоорганического перовскита, активно используемого в разработке фотовольтаических элементов. В отличие от спектральных зависимостей коэффициента поглощения спектральные зависимости фотопроводимости в слоях $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ практически не исследованы. Их изучение представляет большой интерес, поскольку они прямо связаны с оптическими переходами в материале, приводящими к появлению неравновесных носителей заряда, и соответственно дают информацию об электронных состояниях материала. К тому же результаты таких исследований важны для понимания спектральной зависимости внешнего квантового выхода фотогенерации носителей заряда в перовскитных солнечных элементах.

2. Исследованные образцы и методика эксперимента

В настоящей работе исследованы пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ толщиной 350–400 нм, осажденные на стеклянную подложку одноступенчатым методом инженерии растворителя (solvent engineering method) [11]. Раствор для получения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ был изготовлен смешиванием метиламмония иодида $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) и иодида свинца PbI_2 в мольном соотношении 1:1 в безводном растворе диметилформамида (DMF). Заметим, что согласно [12] одноступенчатый метод получения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при мольном отношении PbI_2 к MAI > 0.5 приводит к формированию материала с проводимостью n -типа. Исследование пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ методом сканирующей электронной микроскопии показало, что они имеют микрокристаллическую структуру со средним размером микрокристаллов 350 нм.

Для измерения темновой проводимости σ_d и фотопроводимости $\Delta\sigma_{\text{ph}} = \sigma_{\text{ph}} - \sigma_d$ (где σ_{ph} — проводимость пленки при освещении) исследованных пленок в планарной конфигурации использовались контакты из золота,

которые предварительно были нанесены на матовую стеклянную подложку. Расстояние между контактами составляло 0.2 мм. Напряженность электрического поля была не более 25 В/см, что соответствовало области линейности вольт-амперной характеристики.

3. Результаты измерений и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что получаемая величина фотопроводимости пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ зависит от условий измерений, а именно от проведения их в вакууме или на воздухе. Фототок через пленку, находящуюся на воздухе, превышает фототок, измеренный в вакууме. Влияние условий измерения на спектральные зависимости фотопроводимости, нормированной на число падающих на пленку квантов (N), показано на рис. 1. Как видно, измерения в воздухе дают большие значения фотопроводимости практически во всем исследованном спектральном диапазоне. Причины, приводящие к увеличению фотопроводимости пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ на воздухе, в настоящее время однозначно не установлены. В большинстве работ предполагают, что адсорбированные пленкой $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ молекулы кислорода уменьшают скорость рекомбинации неравновесных носителей в ней [13].

Спектральные зависимости $\Delta\sigma_{\text{ph}}$, представленные на рис. 1, имеют характерное для металлоорганических перовскитов резкое изменение спектральной зависимости $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ в области энергий квантов ($h\nu$), соответствующих оптической ширине запрещенной зоны $E_g \approx 1.6$ эВ. В области энергий квантов, меньших E_g ($h\nu = 1.4–1.6$ эВ), наблюдается экспоненциальный участок $\Delta\sigma_{\text{ph}} \propto \exp(h\nu/E_U)$ с характерной энер-

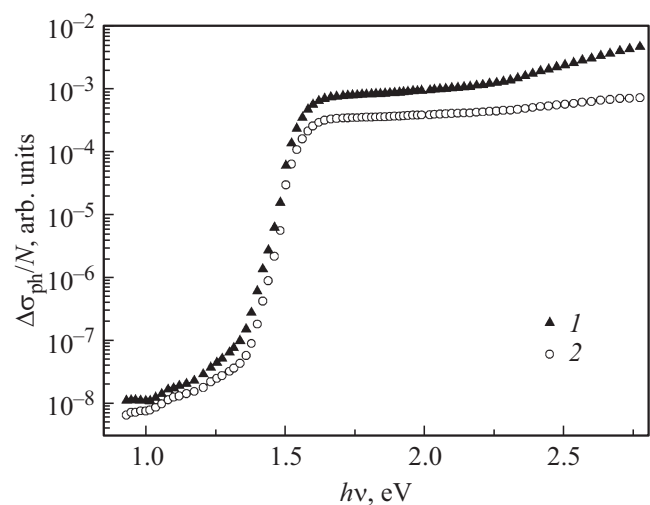


Рис. 1. Спектральные зависимости фотопроводимости пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, нормированные на число падающих квантов, измеренные при комнатной температуре на воздухе (1) и в вакууме (2) при остаточном давлении 10^{-3} Па.

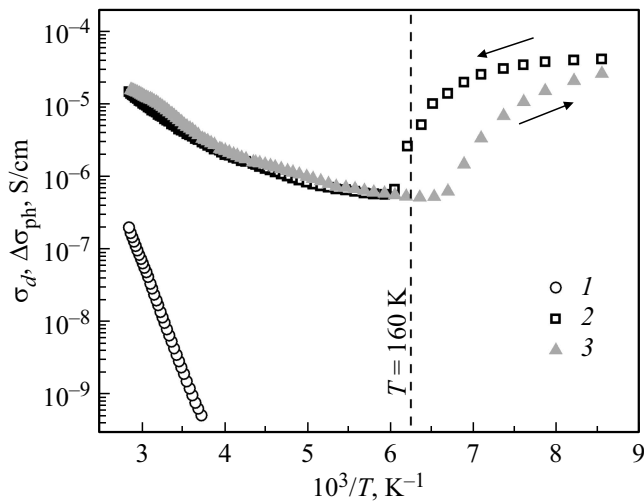


Рис. 2. Температурные зависимости темновой проводимости (1) и фотопроводимости (2, 3), измеренной при повышении и понижении температуры. Направление изменения температуры указано стрелками.

гией $E_U = 25$ мэВ. Наблюдение в микрокристаллическом материале экспоненциального участка в спектральной зависимости фотопроводимости не удивительно. В то же время полученное значение E_U , которое должно характеризовать экспоненциальный хвост эффективной плотности состояний вблизи края запрещенной зоны неупорядоченного материала, представляется достаточно малой величиной. Наконец, в области энергий квантов < 1.4 эВ наблюдается фотопроводимость, связанная, по-видимому, с электронными состояниями в запрещенной зоне исследованного материала.

Для исключения влияния окружающей среды на результаты все последующие измерения проводились в вакууме на уровне остаточного давления 10^{-3} Па после прогрева пленки в вакууме при температуре 70°C .

На рис. 2 показана температурная зависимость темновой проводимости исследованной пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Как видно из рисунка, температурная зависимость σ_d имеет активационный характер с характерной энергией $E_a \approx 0.6$ эВ. Температурная зависимость темновой проводимости может определяться как изменением равновесной концентрации носителей заряда, так и механизмом их переноса. По-видимому, в нашем случае основной вклад в величину энергии активации должно давать энергетическое расстояние между уровнем Ферми и уровнем протекания носителей заряда. Действительно, можно предположить, что, как и в большинстве неупорядоченных, микрокристаллических полупроводников с малой плотностью состояний в запрещенной зоне перенос носителей заряда в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в исследованном температурном диапазоне осуществляется либо переносом по зоне с многократным захватом на уровни прилипания [14], либо переносом через энергетические барьеры между микрокристаллами [15]. В каждом из

указанных случаев перенос носителей заряда является активационным с характерной энергией, которая значительно меньше величины, полученной нами для $\sigma_d(T)$. В частности, в работе [15] было получено, что энергия активации подвижности, определяемой переносом через барьеры микрокристаллов перовскита, составляет $60\text{--}70$ мэВ. Заметим также, что высказанное нами предположение о том, что измеренная нами энергия активации $E_a = 0.6$ эВ определяется положением уровня Ферми, согласуется с данными работы [12]. В этой работе для материала, полученного, как и в нашем случае, при мольном отношении PbI_2 к МАИ, равным 1:1, уровень Ферми отстоит от края зоны проводимости на энергетическом расстоянии 0.65 эВ.

На рис. 2 представлена также температурная зависимость фотопроводимости, измеренная при возбуждении образца излучением с энергией квантов 1.8 эВ. Измерения были проведены как при повышении, так и при понижении температуры (направления изменения температуры указаны на рисунке стрелками). В области температуры > 170 К фотопроводимость растет с температурой и не зависит от направления ее изменения. В области температур < 170 К наблюдается резкое изменение поведения фотопроводимости с температурой, зависящее также от направления изменения температуры.

Рассмотрим полученные результаты. Наблюдаемое нами увеличение фотопроводимости с температурой в области $T > 170$ К может быть связано с увеличением подвижности носителей заряда, определяемой переходом через границы микрокристаллов, формирующих структуру исследованного материала. Наблюдаемое в области $T < 170$ К влияние направления изменения температуры на характер температурной зависимости фотопроводимости приводит к гистерезису. Гистерезис на температурных зависимостях различных физических параметров $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ наблюдался в работах [2–5] и связан с фазовым переходом от тетрагональной к орторомбической структуре при понижении температуры. Температура фазового перехода зависит от размеров микрокристаллов [3]. Поэтому, согласно [16], гистерезис возникает в результате постепенного с изменением температуры увеличения в структуре исследуемого образца доли микрокристаллов, претерпевших фазовый переход. Таким образом, наблюдаемое на рисунке изменение фотопроводимости в интервале $20\text{--}25$ К при понижении температуры связано с перестройкой структуры. Это подтверждают проведенные нами измерения спектральных зависимостей фотолюминесценции нашего образца, полученных при различных температурах. При температурах выше и ниже области температур фазового перехода в спектре фотолюминесценции наблюдается один максимум, соответственно при длинах волн 770 и 740 нм. В то же время в переходной области температур $140\text{--}170$ К наблюдаются два максимума люминесценции, связанные с одновременным присутствием в образце микрокристаллов с различными структурами. Это

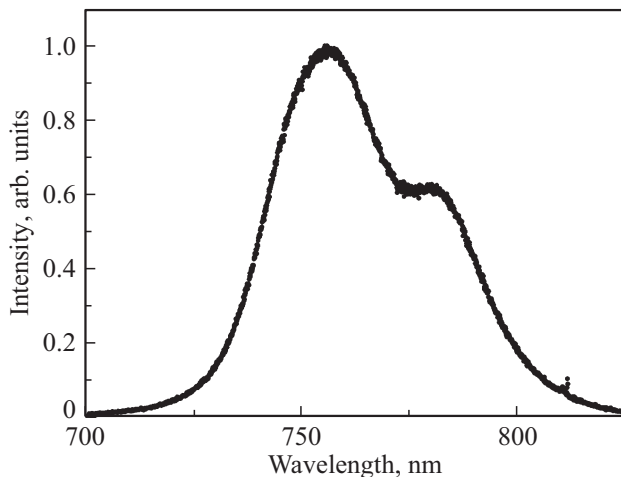


Рис. 3. Спектральная зависимость фотолюминесценции при 160 К и возбуждении образца излучением с энергией кванта 2.33 эВ.

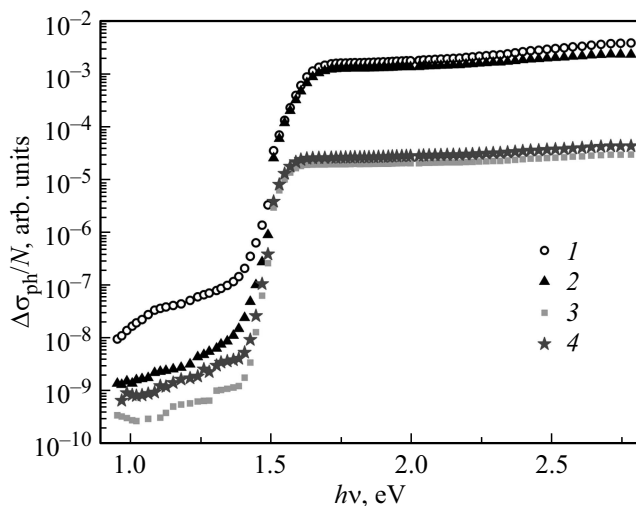


Рис. 4. Влияние температуры на спектральные зависимости фотопроводимости исследованного образца. T, K : 1 — 116, 2 — 130, 3 — 168, 4 — 180.

иллюстрирует спектр фотолюминесценции, полученный для нашего образца при температуре 160 К и представленный на рис. 3. Полученные нами результаты согласуются с аналогичными данными, представленными в работе [16].

В работе [17] при фазовом переходе от тетрагональной к орторомбической фазе наблюдали плавное изменение параметров, определяющих фотопроводимость материала, а именно поглощения, подвижности и времени жизни носителей заряда. В частности, было получено, что при понижении температуры происходит монотонное увеличение подвижности и уменьшение мономолекулярной рекомбинации. В то же время изменение характера зависимости $\Delta\sigma_{ph}(T)$, наблюдаемое нами в области фазового перехода, должно быть связано с

резким изменением при фазовом переходе процессов, определяющих $\Delta\sigma_{ph}(T)$. Оно может быть вызвано резким (на 100 мэВ) изменением ширины запрещенной зоны [4] и изменением распределения плотности электронных состояний в ней в результате изменения структуры материала. При этом могут изменяться как механизм переноса неравновесных носителей заряда, так и механизм их рекомбинации.

Информацию об изменении распределения и заполнения носителями заряда состояний в запрещенной зоне материала при изменении температуры можно получить из анализа спектральных зависимостей фотопроводимости. Спектральные зависимости $\Delta\sigma_{ph}$, полученные при различных температурах в области фазового перехода, представлены на рис. 4. Спектры при разных температурах были получены в процессе увеличения температуры. Как видно из рисунка, изменение температуры приводило не только к изменению фотопроводимости при энергиях квантов, превышающих ширину запрещенной зоны $E_g = 1.6$ эВ, но также при энергиях квантов, меньших E_g , в частности при $h\nu < 1.4$ эВ. Как было отмечено выше, фотопроводимость в этой области энергий квантов связана с наличием электронных состояний в запрещенной зоне $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Эти состояния могут располагаться как вблизи валентной зоны (состояния первого типа), так и вблизи зоны проводимости (состояния второго типа). В первом случае фотогенерация электронов с этих состояний в зону проводимости должна приводить к возникновению фотопроводимости при $h\nu < E_g$. Во втором случае фотопроводимость может возникнуть также при $h\nu < E_g$ в результате фотогенерации электронов из валентной зоны на состояния, расположенные вблизи зоны проводимости, с последующей их термической генерацией в зону проводимости. В этом случае уменьшение температуры должно приводить к уменьшению фотопроводимости, связанной с данным процессом.

На рис. 5, а показано влияние температуры на фотопроводимость, определяемую „внутризонными“ состояниями, при энергии квантов 1.2 эВ, нормированную на фотопроводимость при межзонном возбуждении, т.е. $\Delta\sigma_{ph}^{rel} = \Delta\sigma_{ph}(1.20 \text{ эВ}) / \Delta\sigma_{ph}(1.80 \text{ эВ})$. Как видно из рисунка, при уменьшении температуры и приближении к области фазового перехода величина $\Delta\sigma_{ph}^{rel}$ уменьшается. Это может быть связано как с уменьшением вблизи фазового перехода плотности состояний 1-го типа, расположенных вблизи валентной зоны, так и с возможным уменьшением термической генерации в зону проводимости носителей заряда, фотовозбужденных из валентной зоны на состояния 2-го типа в случае их существования вблизи зоны проводимости. Особый интерес представляет наблюдаемое на рис. 5, а увеличение $\Delta\sigma_{ph}^{rel}$ при понижении температуры в области фазового перехода. Это может указывать на увеличение плотности локализованных состояний вблизи валентной зоны в этой области температур. Заметим, что увеличение плотности локализованных состояний вблизи края валентной зоны

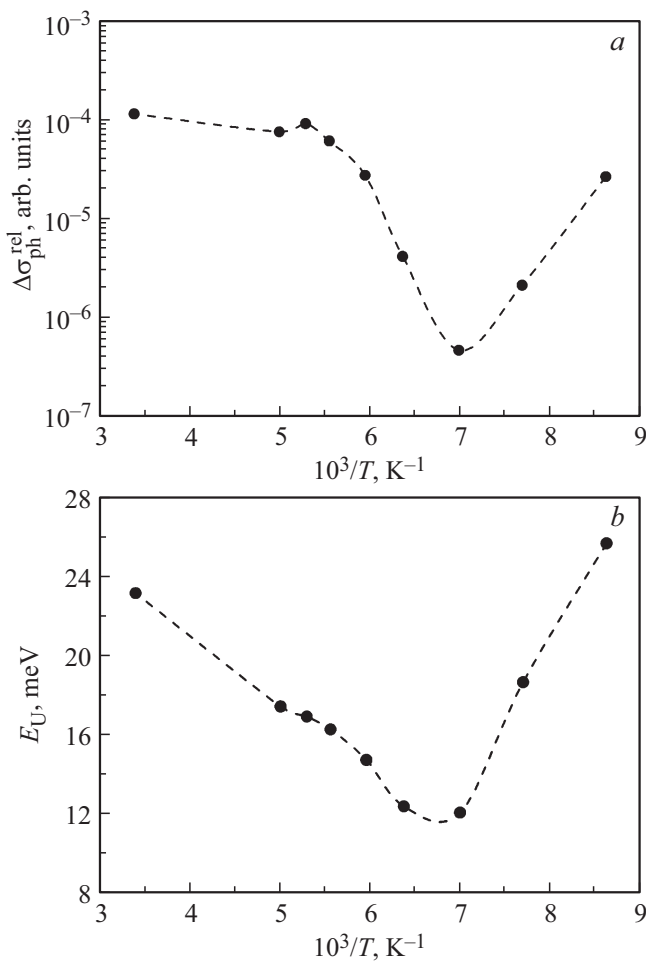


Рис. 5. Влияние температуры на относительную величину фотопроводимости, определяемой „внутризонными“ состояниями, $\Delta\sigma_{\text{ph}}^{\text{rel}} = \Delta\sigma_{\text{ph}}(1.20 \text{ эВ})/\Delta\sigma_{\text{ph}}(1.80 \text{ эВ})$ (a) и на параметр E_U , характеризующий экспоненциальный участок спектральной зависимости фотопроводимости (b). Штриховые линии являются ориентиром для глаз.

может привести к реализации так называемого „эффекта очувствления“ фотопроводимости [18] и соответственно наблюдаемого увеличения фотопроводимости при понижении температуры. Фотогенерированные дырки могут быть захвачены на эти состояния и „выведены“ из процесса рекомбинации. В результате могут возрасти время жизни неравновесных электронов и соответственно фотопроводимость. Заметим, что уменьшение скорости безызлучательной рекомбинации в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при $T < T_g$ отмечалось в [16]. С этим эффектом авторы [16] связывают резкое увеличение при $T < T_g$ интенсивности фотолюминесценции с энергией квантов, близкой к ширине запрещенной зоны, что также наблюдалось в наших экспериментах.

Наконец, отметим, что в области фазового перехода происходит также изменение с температурой параметра, характеризующего экспоненциальный участок спектральной зависимости фотопроводимости (E_U). Полу-

ченная для него температурная зависимость представлена на рис. 5, b. Как видно, в области фазового перехода с ростом температуры E_U сначала уменьшается, а затем возрастает.

Если предположить, что величина E_U отражает степень беспорядка структуры $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, наблюдаемое уменьшение E_U при понижении температуры в области выше температуры фазового перехода может быть связано с уменьшением степени беспорядка структуры в этой области температуры. Авторы работы [19] связывают беспорядок структуры $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с вращением катиона метиламмония CH_3NH_3 при $T > T_g$. Можно ожидать уменьшения интенсивности движения этой молекулы и соответственно степени беспорядка структуры при уменьшении температуры. В то же время данная интерпретация не объясняет увеличение E_U при понижении температуры в области $T < T_g$, поскольку, согласно [20], в области $T < T_g$ положение катиона CH_3NH_3 в структуре $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ фиксированно. Можно предположить, что в области $T < T_g$ существенно возрастает влияние возбужденных экситонов на формирование края фотопроводимости. Согласно [21], при переходе от тетрагональной к орторомбической структуре энергия связи экситонов в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ резко возрастает от 16 до 20 эВ из-за уменьшения при фазовом переходе диэлектрической проницаемости материала [22]. Это может привести к тому, что в области температур, меньших температуры фазового перехода, возрастает вклад фотопроводимости, связанной с генерацией экситонов, в форму спектральной зависимости края фотопроводимости $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [6].

4. Заключение

Таким образом, для микрокристаллического металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ было исследовано влияние температуры на межзонную фотопроводимость и ее спектральную зависимость в области температур, меньших комнатной. В области температур 140–170 К наблюдалось резкое изменение характера температурной зависимости фотопроводимости, связанное с фазовым переходом и изменением структуры материала от тетрагональной к орторомбической структуре. В области фазового перехода наблюдался гистерезис температурной зависимости фотопроводимости, обусловленный зависимостью температуры фазового перехода от размеров микрокристаллов, формирующих пленку $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$. Резкое увеличение фотопроводимости в области температур, меньших температуры фазового перехода, может быть связано с увеличением времени жизни неравновесных носителей заряда. В свою очередь изменение процессов рекомбинации может быть вызвано изменением распределения эффективной плотности электронных состояний в результате изменения структуры материала при фазовом переходе.

Благодарности

Авторы благодарны В.С. Кривококу за измерение спектров фотолюминесценции.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта 18-29-23045 (экспериментальная часть) и проекта 18-32-00417 (анализ спектральных зависимостей фотопроводимости), а также Министерства науки и высшего образования РФ (оборудование).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Bi, C. Yi, J. Luo, J.-D. Décoppet, F. Zhang, S.M. Zakeeruddin, X. Li, A. Hagfeldt, M. Grätzel. *Nature Energy*, **1**, 16142 (2016).
- [2] E.M. Hutter, M.C. Gélvez-Rueda, A. Osherov, V. Bulović, F.C. Grozema, S.D. Stranks, T.J. Savenije. *Nature Materials*, **16**, 115 (2017).
- [3] D. Li, G. Wang, H.-C. Cheng, C.-Y. Chen, H. Wu, Y. Liu, Y. Huang, X. Duan. *Nature Commun.*, **7**, 11330 (2016).
- [4] Y. Jiang, A.M. Soufiani, A. Gentle, F. Huang, A. Ho-Baillie, M.A. Green. *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 061905 (2016).
- [5] N.J. Jeon, T.-Y. Yang, H.H. Park, J. Seo, D.Y. Nam, D. Jeong, S. Hong, S.H. Kim, J.M. Cho, J.J. Jang, J.-K. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 013903 (2019).
- [6] L.Q. Phuong, Yu. Nakaike, A. Wakamiya, Yo. Kanemitsu. *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (23), 4905 (2016).
- [7] K. Sveinbjörnsson, K. Aitola, X. Zhang, M. Pazoki, A. Hagfeldt, G. Boschloo, E.M.J. Johansson. *J. Phys. Chem. Lett.*, **6** (21), 4259 (2015).
- [8] A. Pisoni, J. Jacimovic, B. Náfrádi, P. Szirmai, M. Spina, R. Gaál, K. Holczer, E. Tutis, L. Forró, E. Horváth. *arXiv:1604.05637* (2016).
- [9] D. Azulay, I. Levine, S. Gupta, E. Barak-Kulbak, A. Bera, G. San, S. Simha, D. Cahen, O. Millo, G. Hodes, I. Balberg. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 24444 (2018).
- [10] M.V. Khenkin, D.V. Amasev, S.A. Kozyukhin, A.V. Sadovnikov, E.A. Katz, A.G. Kazanskii. *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 222107 (2017).
- [11] D.S. Saranin, V. Mazov, L.O. Luchnikov, D. Lypenko, P.A. Gostishev, D. Muratov, D.A. Podgorny, D.M. Migunov, S.I. Didenko, M. Orlova, D. Kuznetsov, A.R. Tameev, A. Di Carlo. *J. Mater. Chem. C*, **6**, 6179 (2018).
- [12] Q. Wang, Y. Shao, H. Xie, L. Lyu, X. Liu, Y. Gao, J. Huang. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 163508 (2014).
- [13] G. Gordillo, C.A. Otálora, M.A. Reinoso. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **29**, 4276 (2018).
- [14] A.D. Wright, R.L. Milot, G.E. Eperon, H.J. Snaith, M.B. Johnston, L.M. Herz. *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1700860 (2017).
- [15] S. Emin, E. Pavlica, H. Okuyucu, M. Valant, G. Bratina. *Mat. Chem. Phys.*, **220**, 182 (2018).
- [16] A. Dobrovolsky, A. Merdasa, E.L. Unger, A. Yartsev, I.G. Scheblykin. *Nature Commun.*, **8**, 34 (2017).
- [17] R.L. Milot, G.E. Eperon, H.J. Snaith, M.B. Johnston, L.M. Herz. *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 6218 (2015).
- [18] R.H. Bube. *Photoelectronic properties of semiconductors* (Cambridge, Cambridge University Press, 1992).
- [19] E.J. Juarez-Perez, R.S. Sanchez, L. Badia, G. Garcia-Belmonte, Y.S. Kang, I. Mora-Sero, J. Bisquert. *J. Phys. Chem. Lett.*, **5** (13), 2390 (2014).
- [20] N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga. *J. Phys. Chem. Solids*, **53** (7), 935 (1992).
- [21] C.L. Davies, M.R. Filip, J.B. Patel, T.W. Crothers, C. Verdi, A.D. Wright, R.L. Milot, F. Giustino, M.B. Johnston, L.M. Herz. *Nature Commun.*, **9**, 293 (2018).
- [22] A. Poglitsch, D. Weber. *J. Chem. Phys.*, **87**, 6373 (1987).

Редактор Л.В. Шаронова

Features of temperature dependences of organometallic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films photoconductivity

D.V. Amasev¹, A.R. Tameev², A.G. Kazanskii³

¹ Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

² Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russia

³ Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

Abstract In this work, the effect of temperature on photoconductivity and its spectral dependence for thin films of metalloorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite was studied. Measurements carried out in the temperature region below room temperature revealed specific features of photoconductivity variation with temperature in the region of the phase transition from tetragonal to orthorhombic structure (140–170 K). Based on the analysis of the effect of temperature on the spectral dependences of photoconductivity in the region of the phase transition, mechanisms are proposed that determine the observed change in photoconductivity.