

03,16

Низкотемпературная катодолюминесценция в монокристаллах металл-органического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

© М.В. Ахатов¹, И.В. Жевстовских^{1,¶}, М.Н. Сарычев², О.И. Семенова³

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

³ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

¶ E-mail: zhevstovskikh@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 11 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 11 апреля 2024 г.

Принята к публикации 14 мая 2024 г.

Представлены результаты исследования спектров катодолюминесценции (КЛ) в монокристаллах трибромид свинца метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ в низкотемпературной орторомбической фазе (интервал температур 7–100 К). Вблизи края оптического поглощения обнаружен пик с энергией 2.24 eV, положение которого сдвигалось к большим энергиям с ростом температуры, и широкую эмиссионную полосу с центром вблизи энергии 2 eV, положение и интенсивность которой менялась в зависимости от величины ускоряющего напряжения и ориентации электронного луча. На основе моделирования методом Монте-Карло показано, что для используемых в эксперименте значений ускоряющего напряжения в 1100 и 1300 V глубина проникновения электронного луча в образец составляет величину не более 40 nm, что позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемые особенности спектров КЛ связаны со свойствами приповерхностного слоя монокристалла перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

Ключевые слова: гибридный перовскит, люминесценция, дефекты, моделирование методом Монте-Карло.

DOI: 10.61011/FTT.2024.06.58253.87

1. Введение

В последнее десятилетие наблюдается большой интерес к исследованию различных свойств гибридных перовскитных структур, с общей формулой ABX_3 ; где A — катионы метиламмония (CH_3NH_3 , сокращенно МА) или катионы формамидиниума (CH_5N_2 , сокращенно FA), B — катионы металла (Pb, Sn), X — анионы галогена (I, Br, Cl). Интерес обусловлен обнаруженными в этих соединениях уникальными свойствами, такими как оптимальное значение ширины запрещенной зоны, варьируемое заменой галогена, высокий коэффициент поглощения, большая диффузионная длина носителей заряда, низкая энергия связи экситона, а также простота и дешевизна их синтеза из раствора [1–7]. Кроме того, в настоящее время при использовании гибридных перовскитов в солнечных элементах в качестве активного слоя достигнут коэффициент преобразования энергии почти 26% [8–11], что сравнимо с кремниевыми аналогами. Перечисленные факторы говорят о перспективности применения этих соединений в фотовольтаике и оптоэлектронике. Наиболее распространенным методом исследования люминесцентных свойств металл-органических перовскитов является фотолюминесценция (ФЛ) [12–17]; значительно реже используется катодолюминесценция, хотя катодолюминесценция (КЛ) является мощным и хорошо зарекомендовавшим себя

методом анализа поведения рекомбинации носителей заряда в фотоэлектрических материалах с пространственным субмикрометровым разрешением. Основной особенностью этого метода является локальность, высокая чувствительность и возможность осуществления послойного анализа образца [18,19]. Многие свойства материалов, включая определение энергетических уровней примесей или дефектов, концентрации легирующих примесей, времени жизни носителей заряда и детектирование дефектов с пространственным разрешением, можно исследовать с помощью КЛ. Однако к настоящему времени имеется лишь несколько работ, посвященных исследованию КЛ в металл-органических перовскитах [20–23]. В работах [20,21] изучались спектры КЛ тонких пленок MAPbI_3 , FAPbBr_3 , CsPbI_3 при комнатной температуре. Температурные зависимости спектров КЛ монокристаллов $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ представлены в работе [22], а в [23] исследована КЛ монокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ при различных ускоряющих напряжениях в интервале 2–30 kV при комнатной температуре. Хотя выполнение люминесцентного анализа при комнатной температуре является наиболее важным для характеристики материала, предназначенного для работы в данном диапазоне температур, более низкие температуры часто используются для увеличения соотношения сигнал/шум или для более детального выявления оптической структуры, которая может быть замаскирована при более

высоких температурах вследствие температурного уширения эмиссионных пиков.

В настоящей работе мы провели исследования спектров КЛ высококачественных монокристаллов металл-органических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ при низких температурах (в интервале от 7 до 100 К) при различных значениях ускоряющего напряжения и различной ориентации электронного луча относительно граней кристалла, и обнаружили особенности спектров, связанные с дефектами в приповерхностном слое образца.

2. Методы

Монокристаллы металл-органического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ были синтезированы с помощью универсального метода выращивания из насыщенного раствора порошка $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ при медленном прецизионном охлаждении в соответствии с методикой, ранее представленной в работах [24,25]. На первом этапе прекурсор $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ был синтезирован смешиванием 0.04 mol CH_3NH_2 (метиламин, 40% в водном растворе) и 0.04 mol HBr (бромистоводородная кислота, 46% в водном растворе) в мольном соотношении $\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{HBr} = 1:1$ при 0°C в процессе перемешивания в течение 2 h. На втором этапе 0.04 mol PbBr_2 растворяли в HBr и смешивали с $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$, в результате получали раствор, из которого выпадал осадок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Монокристаллы большого размера были выращены путем добавления в качестве затравки мелких кристаллов к раствору, насыщенному при 65°C , с последующим постепенным снижением температуры, со скоростью 0.15°C в час, до комнатной температуры, затем их извлекали из раствора, промывали эфиром и сушили. В результате были получены высококачественные монокристаллы, прозрачные, красновато-оранжевого цвета, с типичными размерами $2 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$ (см. врезку на рис. 1).

Параметр решетки, объем элементарной ячейки и фаза монокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ были определены на рентгеновском дифрактометре высокого разрешения (Xta-LAB Synergy, Dualflex, HyPix, Rigaku Oxford diffraction) с использованием излучения $\text{MoK}\alpha$ с длиной волны $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Мы убедились, что при комнатной температуре элементарная ячейка $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ имеет кубическую симметрию $Pm-3m$ с параметрами решетки $a = b = c = 5.92770(10)^\circ \text{ \AA}$, объемом $V = 208.285(11)^\circ \text{ \AA}^3$ (финальные R-индексы были $R_1 = 3.88\%$, $wR_2 = 10.22\%$). Полученные значения хорошо согласуются с ранее приведенными данными [26,27].

Температурные зависимости спектров КЛ были получены при установке образца в гелиевый криостат замкнутого цикла (Janis CCS-150) в вакууме, температура варьировалась от 7 до 100 К с шагом 10 К. Измерения выполнены в интервале длин волн 500–850 nm (интервал энергий 1.46–2.48 eV) с шагом 1 nm при ускоря-

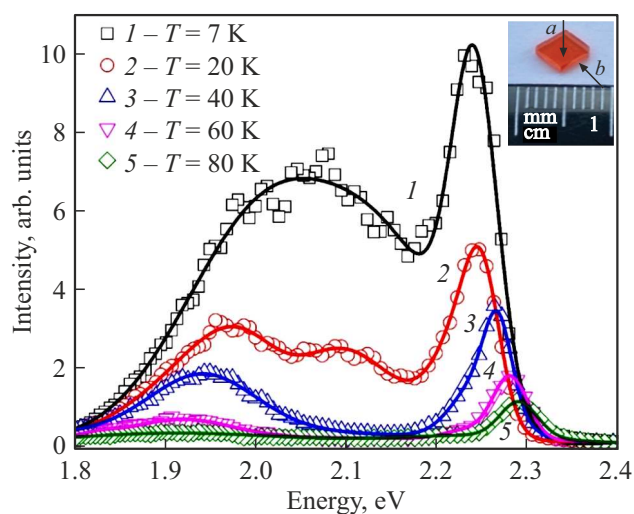


Рис. 1. Спектры КЛ в синтезированном монокристалле $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (показан на врезке), полученные при ускоряющем напряжении 1.3 kV, силе тока $2 \mu\text{A}$, входной щели монохроматора 1.4 mm и направлении электронного луча перпендикулярно наибольшей грани образца (соответствует ориентации *a* на врезке). Кривая 1 — температура $T = 7 \text{ K}$, 2 — $T = 20 \text{ K}$, 3 — $T = 40 \text{ K}$, 4 — $T = 60 \text{ K}$, 5 — $T = 80 \text{ K}$.

ющих напряжениях 1.1 и 1.3 kV, силе тока 1 и $2 \mu\text{A}$, диаметре электронного пучка 3 mm^2 и различных значениях (в интервале 0.4–1.4 mm) входной щели монохроматора МДР-23, при этом значение выходной щели монохроматора совпадало с входным. Измерения проводились при двух направлениях электронного луча: *a*) перпендикулярно наибольшей грани образца, *b*) перпендикулярно боковой грани (ориентации показаны стрелками на врезке рис. 1). Перед началом измерений наибольшая грань образца была механически зашлифована, чтобы удалить верхний слой образца на величину около $50 \mu\text{m}$. Данная процедура была выполнена для того, чтобы уменьшить влияние эффектов деградации образца под действием света и влаги, так как на этом же монокристалле до измерений КЛ были выполнены измерения ФЛ с длиной волны возбуждающего лазера 405 nm в широком интервале температур. Боковая же часть образца (ориентация типа *b* на врезке рис. 1) такой шлифовке не подвергалась.

Расчет глубины проникновения в образец $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ электронного луча был выполнен на основе моделирования методом Монте-Карло [28]. Программа CASINO моделирует траектории электронов путем генерации случайных чисел. При расчетах предполагалось, что отклонение траектории проникающего электрона при столкновении определяется из дифференциального сечения упругого рассеяния по формуле Резерфорда. Исходными параметрами, используемыми при моделировании методом Монте-Карло, являются энергия и количество электронов, радиус электронного луча, а также характеристики вещества, с которым

электроны взаимодействуют (зарядовое число, молярная масса, плотность материала, толщина образца).

3. Результаты

На рис. 1 представлены спектры КЛ в монокристалле $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, полученные при ускоряющем напряжении 1.3 kV, силе тока $2 \mu\text{A}$, входной щели монохроматора 1.4 mm и различных температурах. Электронный луч был направлен перпендикулярно наибольшей грани образца, что соответствует ориентации типа *a*, показанной на врезке. Выбор данного значения ускоряющего напряжения был обусловлен тем, чтобы избежать влияния эффекта вторичного поглощения, который проявляется при высоких напряжениях и сдвигает пик в спектре КЛ в меньшие энергии. В работе [23] было показано, что в перовските $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ при ускоряющих напряжениях ниже 2 kV при интерпретации спектров КЛ эффект вторичного поглощения можно не учитывать.

В исследованном интервале температур мы обнаружили узкий пик КЛ с энергией 2.24 eV, положение которого смещалось в большие энергии до значения 2.293 eV при $T = 100 \text{ K}$, его интенсивность падала с ростом температуры. Энергетическое положение этого пика близко к величине запрещенной зоны, 2.258–2.292 eV в перовските $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, определенной методами оптической и магнитооптической спектроскопии [29–32]. Кроме того, мы обнаружили широкую полосу в интервале энергий 1.8–2.2 eV, интенсивность и форма которой значительно варьировалась с ростом температуры, и выше 100 K она исчезала. Температурная эволюция спектров КЛ вместе с подгонкой тремя Гауссовыми пиками показана на рис. 2. При температуре 7 K энергии максимумов КЛ равны $E_1 = 2.241 \text{ eV}$, $E_2 = 2.161 \text{ eV}$ и $E_3 = 2.023 \text{ eV}$. С ростом температуры положения этих пиков смещались различным образом: E_1 и E_2 пики сдвигались в большие энергии (синий сдвиг), а пик E_3 — в меньшие энергии (красный сдвиг, рис. 2, *f*).

Пик с энергией E_1 мы связываем с рекомбинацией свободных электронов и дырок вблизи краев запрещенной зоны. Он сдвигается в синюю область на величину около 50 meV с ростом температуры до 100 K. Подобное температурное поведение было обнаружено в пленках гибридного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ в спектрах оптического поглощения [32]. Что касается полос люминесценции с энергиями E_2 и E_3 , то их полная ширина на половине высоты значительно больше по величине, чем для пика E_1 , что может свидетельствовать о сильной электрон-фононной связи и присутствии решеточных дефектов. Ранее мы наблюдали в монокристаллах гибридных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ в низкотемпературной орторомбической фазе подобные широкие эмиссионные зоны в спектрах ФЛ [33,34]. Мы показали, что широкая ФЛ-эмиссия в этих перовскитах обусловлена рекомбинацией донорно-акцепторных пар и связанных экситонов. В кристалле с йодом $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

дефектами, образующими пару донор–акцептор, являются междуузельный катион $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ и вакансия свинца, а междуузельный йод является источником автолокализованных экситонов [33]. В монокристалле с бромом $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ наиболее вероятными дефектами, образующими донорно-акцепторную пару, являются природные дефекты — вакансии свинца и брома, формирующие дефект Шоттки, и междуузельный бром, приводящий к образованию связанных экситонов [34]. Заметим, что в металл-органических перовскитах вакансии галогенов являются обычными точечными дефектами, имеющими низкую энергию образования и возникающими в процессе роста кристаллов [35].

При температуре $T = 7 \text{ K}$ энергии, при которых наблюдаются максимумы полос КЛ, $E_2 = 2.161 \text{ eV}$ и $E_3 = 2.023 \text{ eV}$ (рис. 2, *f*), оказались близки к значениям энергий пиков ФЛ $L_1 = 2.166 \text{ eV}$ и $L_2 = 2.132 \text{ eV}$, полученных при $T = 6 \text{ K}$ [34]. Естественно предположить, что особенности в спектрах КЛ и ФЛ имеют одну природу, так как эксперименты были выполнены на одном и том же монокристалле. Пик с энергией L_1 в спектрах ФЛ мы отнесли к дефекту Шоттки, а с энергией L_2 — к автолокализованным экситонам, для которых междуузельный бром является ловушкой [34]. Однако мы обнаружили различное температурное поведение положений пиков в спектрах ФЛ и КЛ. В спектрах ФЛ обе линии с энергиями L_1 и L_2 показывали с ростом температуры в интервале 6–60 K красный сдвиг (смещение в меньшие энергии) на величину примерно 15 и 60 meV соответственно [34]. В спектрах же КЛ полоса с энергией E_3 показала также красный сдвиг, но значительно более сильный, на величину 100 meV, а максимум с энергией в интервале 7–100 K смещался уже в большие энергии (синий сдвиг) на величину около 70 meV (рис. 2, *f*), что не позволяет отнести его к эмиссии, связанной с донорно-акцепторной парой, для которой характерно смещение с ростом температуры в меньшие энергии [34,36]. Мы полагаем, что полоса КЛ с энергией E_2 может быть связана, например, с переходом донор–валентная зона. С ростом температуры от 7 до 100 K сдвиг положения максимума данной полосы в большие энергии на величину 70 meV может быть обусловлен ионизацией донора, величина же сдвига может быть рассмотрена как примерная глубина донорного уровня. Из спектров ФЛ, полученных на этом же перовските [34], мы определили энергию ионизации донора–вакансии брома, она оказалась равна 70 meV. При определенной температуре переход донор–валентная зона будет трансформироваться в переход зона проводимости–валентная зона. Из рис. 2, *f* видно, что энергии пиков E_1 и E_2 практически совпадают при $T = 100 \text{ K}$. Эти данные позволяют отнести полосу КЛ с энергией E_2 к переходу донор–валентная зона. Что касается КЛ-полосы с максимумом при E_3 , то ее поведение подобно ФЛ-эмиссии с энергией L_2 [34] и может быть обусловлено тем же дефектом — междуузельным

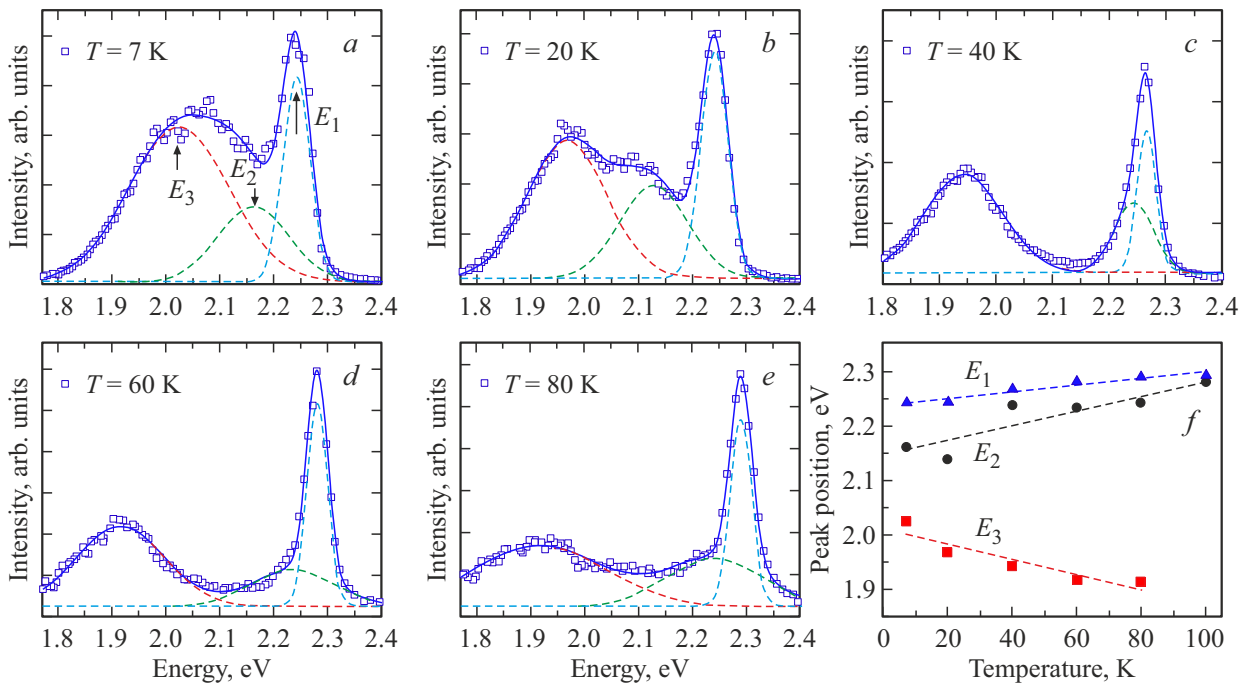


Рис. 2. *a–e*) Спектры КЛ в монокристалле $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, полученные при ускоряющем напряжении 1.3 кВ, силе тока $2 \mu\text{A}$, входной щели монохроматора 1.4 мм и температурах 7, 20, 40, 60, 80 К. Квадраты — эксперимент, линии — подгонка тремя Гауссовыми пиками E_1 , E_2 , E_3 . *f*) Положения максимумов пиков E_1 , E_2 , E_3 в зависимости от температуры.

бромом, который является источником автолокализованных состояний.

Отметим, что люминесцентные процессы, происходящие при измерениях КЛ, в принципе такие же, как и при стандартных измерениях ФЛ: избыточные электроны и дырки подвержены дрейфу, диффузии и рекомбинации через безызлучательные и радиационные механизмы, независимо от того, возбуждаются ли они электронным пучком (КЛ) или электромагнитной волной (ФЛ). Однако различия в генерации между этими двумя методами измерений могут привести к получению различной информации. Например, при КЛ объем возбужденного вещества может быть значительно меньше, чем при ФЛ, и при неравномерном распределении дефектов в образце мы можем получить несовпадение спектров КЛ и ФЛ. Дефектная природа широкой эмиссии в спектрах КЛ подтверждается данными, приведенными на рис. 3.

Кривые 1 и 2 на рис. 3, *a* сняты при ориентации *a*, показанной на врезке рис. 1, и разных входных щелях на монохроматоре. Видно, что с ростом щели от 0.4 до 1.4 мм интенсивность КЛ растет. При ориентации *a* электронный луч падал на слегка зашлифованную до измерений грань образца. Кривая 3 на рис. 3, *a* получена при ориентации *b* электронного луча, направленного на боковую поверхность образца, которая не была зашлифована до измерений, в отличие от ориентации *a*. Видно, что интенсивность широкой КЛ-эмиссии с боковой грани образца значительно увеличилась по сравнению с зашлифованной гранью для близких значений щели (1.2 и 1.4 мм) на монохроматоре, что свидетельствует о

большем количестве дефектов в приповерхностном слое боковой грани образца. На рис. 3, *b* показаны спектры КЛ при разных ускоряющих напряжениях 1.3 и 1.1 кВ (кривые 1 и 2). Заметим, что когда с одной точки образца повторно измеряется КЛ, то интенсивность сигнала падает, что иллюстрируется кривыми 2 и 3 на рис. 3, *b*. Причина этого, как мы полагаем, состоит в недостаточно высоком вакууме в измерительной камере. Под действием электронного пучка остаточные органические соединения под действием пучка электронов сорбируются на поверхности образца, что затрудняет проникновение пучка в исследуемый образец, и интенсивность КЛ уменьшается. Но при этом соотношение интенсивностей пиков и энергетическое положение максимумов полос сохраняются.

Для широкой эмиссионной полосы в интервале энергий 1.8–2.2 эВ, связанной с дефектами, наблюдается заметный сдвиг на величину около 70 мэВ в меньшие энергии. С ростом ускоряющего напряжения при КЛ захватывается большая приповерхностная область кристалла, и если распределение дефектов в данной области неоднородно, то это будет приводить к изменениям в спектрах КЛ. При этом характеристики узкого пика с энергией E_1 , связанного с рекомбинацией свободных электронов и дырок вблизи краев запрещенной зоны, снятого в разных ориентациях (*a* и *b*), при разных ускоряющих напряжениях практически не меняются.

Далее мы выполнили моделирование методом Монте-Карло, чтобы определить глубину проникновения электронного луча в образец $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ для разных

значений ускоряющего напряжения. При моделировании мы использовали следующие параметры: энергия электронов варьировалась в интервале 1.1–1.7 keV с минимальным значением $E_{\min} = 0.05$ keV, количество электронов равно $N_e = 10^5$, количество траекторий — $N_t = 10^5$. Результаты моделирования для зависимости интенсивности КЛ от глубины проникновения приведены на рис. 4.

Видно, что с ростом ускоряющего напряжения растет глубина проникновения, максимум интенсивности КЛ наблюдается при 10 nm, полная энергия электронного

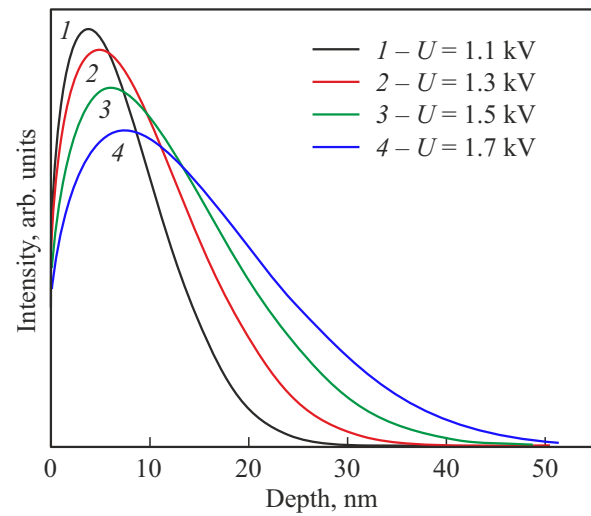


Рис. 4. Результаты моделирования методом Монте-Карло в кристалле $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Показано распределение интенсивности КЛ как функции расстояния от поверхности образца; кривые 1–4 соответствуют различным ускоряющим напряжениям.

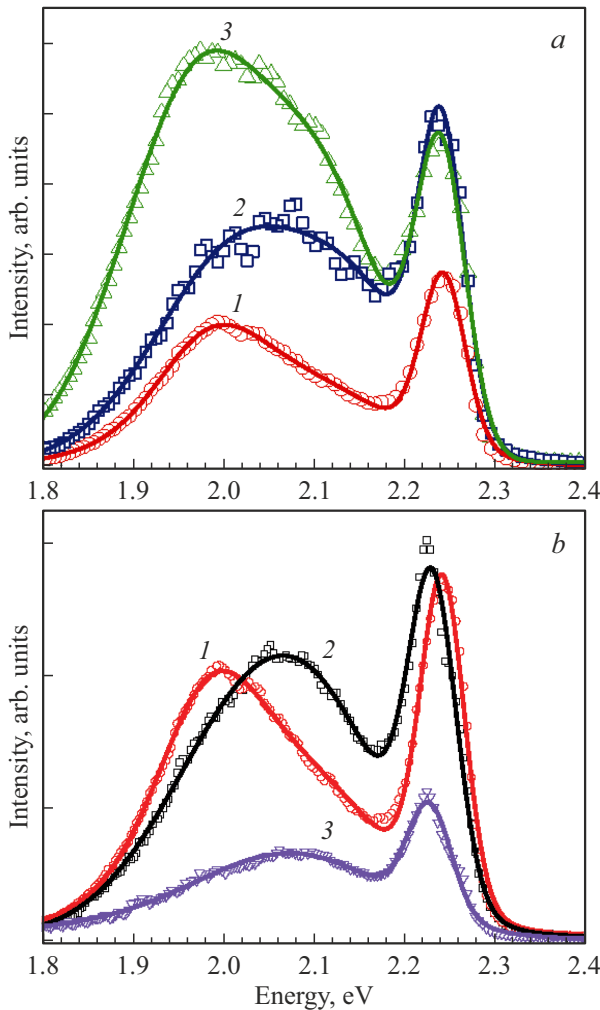


Рис. 3. Спектры КЛ в монокристалле $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, полученные при температуре 7 К, ускоряющем напряжении 1.3 kV, силе тока $2 \mu\text{A}$: а) кривые 1 и 2 сняты при направлении электронного луча перпендикулярно наибольшей грани образца (ориентация *a* на рис. 1) и разных входных щелях на монохроматоре: кривая 1 — щель 0.4 mm, кривая 2 — щель 1.4 mm; кривая 3 снята при ориентации луча перпендикулярно боковой грани образца (ориентация *b* на рис. 1) и щели 1.2 mm; б) кривые 1–3 сняты при ориентации *a* и различных ускоряющих напряжениях: кривая 1 — 1.3 kV, ток $2 \mu\text{A}$, щель 0.4 mm; кривая 2 — 1.1 kV, ток $1 \mu\text{A}$, щель 0.4 mm, первое измерение; кривая 3 — 1.1 kV, ток $1 \mu\text{A}$, щель 0.4 mm, повторное измерение.

луча практически не распространяется на глубину более 50 nm при данных значениях напряжения. В работе [34] спектры ФЛ были получены при длине волны возбуждающего лазера 405 nm, в этом случае глубина проникновения электромагнитного поля в образец на порядок больше, чем при КЛ. Мы полагаем, что обнаруженные различия в спектрах КЛ и ФЛ в монокристаллах $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ связаны с разными дефектами, которые образуются в приповерхностном слое или в объеме образца.

4. Заключение

Мы провели исследование спектров катодоллюминесценции в монокристаллах $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ в низкотемпературной орторомбической фазе вблизи края оптического поглощения. Мы обнаружили узкий пик с энергией 2.24 eV, обусловленный рекомбинацией свободных электронов и дырок вблизи краев запрещенной зоны, его положение сдвигалось в большие энергии с ростом температуры. Кроме того, мы наблюдали при температурах ниже 100 К широкую эмиссионную полосу в интервале энергий 1.8–2.1 eV. Из анализа спектров КЛ, снятых с разных граней образца, при разных ускоряющих напряжениях, мы полагаем, что эта эмиссия обусловлена наличием дефектов. Моделирование методом Монте-Карло показало, что для используемых в эксперименте значений ускоряющего напряжения в 1100 и 1300 V глубина проникновения в образец электронного луча составляет величину не более 40 nm, что позволяет связать наблюдаемые особенности спектров КЛ со свойствами приповерхностного слоя перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам „Электрон“ (№ 122021000039-4) и „Спин“ (№ 122021000036-3). Авторы из Уральского федерального университета благодарят за частичную поддержку со стороны Министерства науки и высшего образования РФ (проект № ФЭУЗ-2023-0013 и программа стратегического академического лидерства „Приоритет 2030“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.W. deQuilettes, K. Frohna, D. Emin, T. Kirchartz, V. Bulovic, D.S. Ginger, S.D. Stranks. *Chem. Rev.* **119**, 20, 11007 (2019).
- [2] I.E. Castelli, J.M. García-Lastra, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen. *APL Mater.* **2**, 8, 081514 (2014).
- [3] S.D. Stranks, H.J. Snaith. *Nature Nanotechnol.* **10**, 5, 391 (2015).
- [4] J.S. Manser, J.A. Christians, P.V. Kamat. *Chem. Rev.* **116**, 21, 12956 (2016).
- [5] J.H. Heo, S.H. Im, J.H. Noh, T.N. Mandal, C.S. Lim, J.A. Chang, Y.H. Lee, H.J. Kim, A. Sarkar, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S.I. Seok. *Nature Photon.* **7**, 6, 486 (2013).
- [6] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J.T.-W. Wang, S.D. Stranks, H.J. Snaith, R.J. Nicholas. *Nature Phys.* **11**, 7, 582 (2015).
- [7] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang. *Sci.* **347**, 6225, 967 (2015).
- [8] Z. Chen, B. Turedi, A.Y. Alsalloum, C. Yang, X. Zheng, I. Gereige, A. AlSaggaf, O.F. Mohammed, O.M. Bakr. *ACS Energy Lett.* **4**, 6, 1258 (2019).
- [9] K. Wang, D. Yang, C. Wu, M. Sanghadasa, S. Priya. *Progress. Mater. Sci.* **106**, 100580 (2019).
- [10] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto. *Nature Energy* **2**, 5, 17032 (2017).
- [11] W. Tress. *Adv. Energy Mater.* **7**, 14, 1602358 (2017).
- [12] B. Wu, H.T. Nguyen, Z. Ku, G. Han, D. Giovanni, N. Mathews, H.J. Fan, T.C. Sum. *Adv. Energy Mater.* **6**, 14, 1600551 (2016).
- [13] Y. Liu, H. Lu, J. Niu, H. Zhang, S. Lou, C. Gao, Y. Zhan, X. Zhang, Q. Jin, L. Zheng. *AIP Advances* **8**, 9, 095108 (2018).
- [14] B. Wenger, P.K. Nayak, X. Wen, S.V. Kesava, N.K. Noel, H.J. Snaith. *Nature Commun.* **8**, 1, 590 (2017).
- [15] Y. Tian, A. Merdasa, E. Unger, M. Abdellah, K. Zheng, S. McKibbin, A. Mikkelsen, T. Pullerits, A. Yartsev, V. Sundström, I.G. Scheblykin. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4171 (2015).
- [16] S.P. Sarmah, V.M. Burlakov, E. Yengel, B. Murali, E. Alarousu, A.M. El-Zohry, C. Yang, M.S. Alias, A.A. Zhumekenov, M.I. Saidaminov, N. Cho, N. Wehbe, S. Mitra, I. Ajia, S. Dey, A.E. Mansour, M. Abdelsamie, A. Amassian, I.S. Roqan, B.S. Ooi, A. Goriely, O.M. Bakr, O.F. Mohammed. *Nano Lett.* **17**, 3, 2021 (2017).
- [17] F. Staub, I. Anusca, D.C. Lupascu, U. Rau, T. Kirchartz. *J. Phys. Mater.* **3**, 2, 025003 (2020).
- [18] H. Guthrey, J. Moseley. *Adv. Energy Mater.* **10**, 26, 1903840 (2020).
- [19] L.J. Brillson. *J. Phys. D* **45**, 18, 183001 (2012).
- [20] C. Xiao, Z. Li, H. Guthrey, J. Moseley, Y. Yang, S. Wozny, H. Moutinho, B. To, J.J. Berry, B. Gorman, Y. Yan, K. Zhu, M. Al-Jassim. *J. Phys. Chem. C* **119**, 48, 26904 (2015).
- [21] C.G. Bischak, E.M. Sanehira, J.T. Precht, J.M. Luther, N.S. Ginsberg. *Nano Lett.* **15**, 7, 4799 (2015).
- [22] M.I. Dar, G. Jacopin, M. Hezam, N. Arora, S.M. Zakeeruddin, B. Deveaud, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel. *ACS Photonics* **3**, 6, 947 (2016).
- [23] H. Diab, C. Arnold, F. Lédée, G. Trippé-Allard, G. Delport, C. Vilar, F. Bretenaker, J. Barjon, J.-S. Lauret, E. Deleporte, D. Garrot. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 13, 2977 (2017).
- [24] A.A. Melnikov, V.E. Anikeeva, O.I. Semenova, S.V. Chekalin. *Phys. Rev. B* **105**, 17, 174304 (2022).
- [25] V.E. Anikeeva, K.N. Boldyrev, O.I. Semenova, T.S. Sukhikh, M.N. Popova. *Opt. Mater. X* **20**, 100259 (2023).
- [26] A. Jaffé, Y. Lin, C.M. Beavers, J. Voss, W.L. Mao, H.I. Karunadasa. *ACS Cent. Sci.* **2**, 4, 201 (2016).
- [27] C. Abia, C.A. López, L. Cañadillas-Delgado, M.T. Fernández-Díaz, J.A. Alonso. *Sci. Rep.* **12**, 1, 18647 (2022).
- [28] D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin. *Scanning* **29**, 3, 92 (2007).
- [29] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida, N. Miura. *Solid State Commun.* **127**, 9–10, 619 (2003).
- [30] J. Tilchin, D.N. Dirin, G.I. Maikov, A. Sashchiuk, M.V. Kovalenko, E. Lifshitz. *ACS Nano* **10**, 6, 6363 (2016).
- [31] K. Galkowski, A. Mitioglu, A. Miyata, P. Plochocka, O. Portugall, G.E. Eperon, J.T.-W. Wang, T. Stergiopoulos, S.D. Stranks, H.J. Snaith, R.J. Nicholas. *Energy Environ. Sci.* **9**, 3, 962 (2016).
- [32] F. Ruf, M.F. Aygüler, N. Giesbrecht, B. Rendenbach, A. Magin, P. Docampo, H. Kalt, M. Hetterich. *APL Mater.* **7**, 3, 031113 (2019).
- [33] I.V. Zhevstovskikh, N.S. Averkiev, M.N. Sarychev, O.I. Semenova, O.E. Tereshchenko. *J. Phys. D* **55**, 9, 095105 (2022).
- [34] I.V. Zhevstovskikh, N.S. Averkiev, M.N. Sarychev, O.I. Semenova, O.E. Tereshchenko. *Phys. Rev. Mater.* **8**, 3, 034601 (2024).
- [35] A. Mannodi-Kanakkithodi, J.-S. Park, A.B.F. Martinson, M.K.Y. Chan. *J. Phys. Chem. C* **124**, 31, 16729 (2020).
- [36] W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, E. Weigel, G. Müller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz. *Phys. Rev. B* **51**, 16, 10619 (1995).

Редактор Е.В. Толстякова