

02

## Оптическая спектроскопия монокристаллов неорганического свинцово-галогенидного перовскита CsPbBr<sub>3</sub>

© В.Е. Аникеева<sup>1,2</sup>, Н.Ю. Болдырев<sup>1</sup>, О.И. Семенова<sup>3</sup>, К.Н. Болдырев<sup>1</sup>, М.Н. Попова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт спектроскопии РАН,  
Москва, Троицк, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“,  
Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск, Россия

e-mail: vanikeeva@hse.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024 г.

В окончательной редакции 28.06.2024 г.

Принята к публикации 29.07.2024 г.

Представлены результаты исследования температурных зависимостей спектров люминесценции (3.6–120 К) при возбуждении светом с длиной волны 405 nm и бесконтактно измеренной фотопроводимости (3.6–300 К) монокристалла CsPbBr<sub>3</sub>. В низкотемпературном спектре фотолюминесценции (ФЛ), кроме линии автолокализованного экситона (2.318 eV при 10 К), наблюдаются богатая структура, возможно, относящаяся к экситонно-примесным комплексам, и широкая полоса с максимумом около 2.24 eV, которая может быть ФЛ примесных или дефектных центров. В спектре фотопроводимости (ФП) присутствуют два узких пика на частотах интенсивных экситонных линий ФЛ и широкий континуум, соответствующий зона-зонному поглощению. В то время как ФЛ тушится с повышением температуры, ФП растёт. На основании анализа температурных зависимостей интегральных интенсивностей экситонного пика в ФЛ и в ФП найдены энергии активации ( $12 \pm 3$  и  $77 \pm 10$  meV) процессов, приводящих к распаду автолокализованного экситона, сопровождающемуся тушением ФЛ и появлением носителей заряда. Получена оценка энергии связи экситона в монокристалле CsPbBr<sub>3</sub>:  $E_b = 65 \pm 13$  meV.

**Ключевые слова:** перовскиты, монокристалл CsPbBr<sub>3</sub>, оптическая спектроскопия, экситоны, фотолюминесценция, фотопроводимость.

DOI: 10.61011/OS.2024.08.59022.6833-24

### Введение

Свинцово-галогенидные перовскиты АВХ<sub>3</sub> (где катионом А могут быть Cs<sup>+</sup> или органические катионы CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (МА), CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (ФА), катионом В — катион Pb<sup>+</sup>, анионами Х — анионы галогенов I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> или Cl<sup>-</sup>) являются перспективными материалами для применений в устройствах фотовольтаики, а также в устройствах, генерирующих электромагнитное излучение [1–4]. Широкая область применений данных материалов обусловлена их оптоэлектронными свойствами, а именно низкой плотностью ловушек, высоким квантовым выходом люминесценции, оптимальной для солнечного излучения шириной запрещенной зоны, высоким значением длины диффузии носителей заряда [1–3]. В частности, полностью неорганическое соединение CsPbBr<sub>3</sub> со структурой перовскита обладает гораздо лучшей термической стабильностью по сравнению с гибридными органо-неорганическими аналогами MAPbBr<sub>3</sub> и FAPbBr<sub>3</sub>. Многочисленные исследовательские группы работают над улучшением характеристик фотовольтаических и светоизлучающих устройств на основе цезий-галогенидных перовскитов путем совершенствования технологий изготовления тонких пленок, легирования, использования

микро- и нанокристаллов, в том числе внедренных в разные полупроводниковые матрицы, создания различных слоистых структур [3,5–12]. Исследование монокристаллов имеет первостепенное значение для понимания физических процессов в цезий-галогенидных перовскитах.

В настоящей работе впервые исследованы на одном монокристалле спектры фотолюминесценции (ФЛ) и фотопроводимости (ФП) CsPbBr<sub>3</sub> в широком интервале температур (3.6–300 К) со спектральным разрешением до 0.25 meV. Проведен анализ температурных зависимостей интегральных интенсивностей экситонного пика в ФЛ и в ФП, найдены энергии активации процессов, приводящих к распаду автолокализованного экситона, тушению его ФЛ и появлению носителей заряда.

Авторы посвящают эту работу памяти Владимира Моисеевича Аграновича — выдающегося ученого и коллеги по Институту спектроскопии РАН. В.М. Агранович с давних пор интересовался гибридными органическими-неорганическими материалами. Он развил теорию гибридных экситонов Френкеля-Ванье-Мотта, возникающих в наноструктурах, содержащих органические и полупроводниковые квантовые ямы [13], проявлял большой интерес к исследованию новых перспективных фотовольтаиков — гибридных



Рис. 1. Монокристаллы CsPbBr<sub>3</sub>.

ных органических-неорганических галогенидных перовскитов ABX<sub>3</sub> (X<sup>-</sup> = I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, B<sup>2+</sup> = Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, A<sup>+</sup> = MA<sup>+</sup>, FA<sup>+</sup>), проводимым его учениками [14]. Кроме органических катионов, перовскитную структуру галогенидных соединений стабилизирует только один неорганический катион Cs<sup>+</sup>. В связи с этим полностью неорганические галогенидные перовскиты цезия стоят в одном ряду с гибридными галогенидными перовскитами.

## Эксперимент

### А. Синтез монокристаллов CsPbBr<sub>3</sub>

Был использован традиционный метод роста кристаллов из насыщенного раствора при медленном прецизионном понижении температуры раствора. В качестве растворителя был выбран водный раствор бромистоводородной кислоты (HBr 48%). Для приготовления насыщенного раствора использовали данные по кривой растворимости CsPbBr<sub>3</sub> в водном растворе HBr, заимствованные из работы [15]. Исходные соли (бромид свинца (PbBr<sub>2</sub>) и бромид цезия (CsBr) марки ОСЧ) смешивали в эквимолярном соотношении 1:1. Для этого навески 1.9078 g PbBr<sub>2</sub> и 1.1071 g CsBr смешивали и растворяли в 50 ml HBr. Раствор нагревали на водяной бане до 80°C и переносили насыщенный раствор в реактор для проведения роста кристаллов. Также в реактор помещали мелкий затравочный монокристалл. Далее проводилось контролируемое понижение температуры раствора со скоростью 0.15 deg/h до комнатной температуры. Затем кристаллы извлекали из раствора, промывали эфиром и сушили. Полученные монокристаллы оранжевого цвета имели естественную огранку и хорошее оптическое качество (рис. 1).

Рентгеноструктурный анализ для синтезированных образцов был проведен аналогичным описанному в [16] образом. Ранее в [17] было показано, что при  $T \sim 300$  K

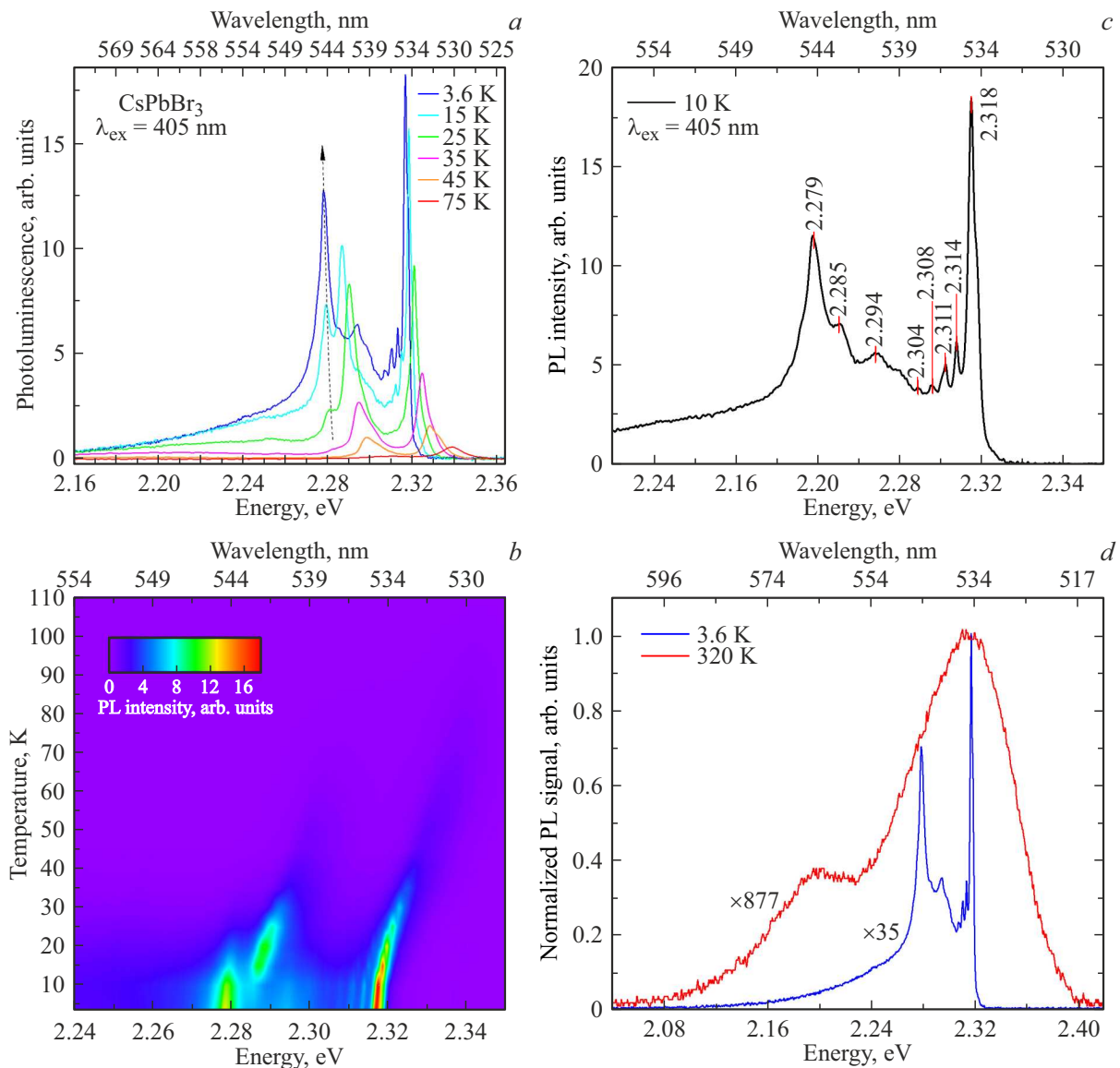
симметрия не ромбическая, а моноклинная, при этой же температуре происходит фазовый переход второго рода со сменой пространственной группы  $Pm - P21/m$ . Подобные изменения наблюдаются также в полученных нами монокристаллах, а именно при  $T \sim 300$  K есть сверхструктурные рефлексы, с учетом которых параметры ячейки следующие:  $a = 11.6338(13)$ ,  $b = 11.7125(12)$ ,  $c = 11.6625(11)$  Å,  $\beta = 89.65(1)^\circ$ , пространственная группа —  $P21/m$ .

### Б. Измерение спектров пропускания и ФЛ

Представленные в настоящей работе спектры пропускания были измерены в диапазоне 8000–20000 cm<sup>-1</sup> (1.0–2.5 eV), покрывающем область зонного поглощения CsPbBr<sub>3</sub>. ФЛ возбуждалась излучением диодного лазера с длиной волны  $\lambda = 405$  nm и регистрировалась в спектральной области 625–500 nm (2.0–2.5 eV). Спектры регистрировались с помощью фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 125HR с Si-детектором. Спектральное разрешение (до 2 cm<sup>-1</sup>) выбиралось таким образом, чтобы не было искажений спектра. Для исследования температурных зависимостей спектров в диапазоне от 3.6 до 320 K использовался криостат замкнутого цикла Sumitomo SRP-082. Монокристалл CsPbBr<sub>3</sub> толщиной 1.4 mm фиксировался на медной подложке при помощи серебряной пасты. Подложка крепилась к медному пальцу криостата, при этом естественная грань кристалла (100) была ориентирована перпендикулярно падающему излучению.

### В. Бесконтактное измерение спектров ФП

Спектры ФП кристалла CsPbBr<sub>3</sub> измерялись бесконтактным методом (NonContact PhotoConductivity или NCPC). Кристалл помещался между обкладками конденсатора. Одна из обкладок была полупрозрачная (металлическая сетка), второй обкладкой служил медный палец криостата. Конденсатор с образцом, помещенным в криостат, был включен в цепь с электромагнитной катушкой, что создавало колебательный контур. Катушка и конденсатор были подобраны таким образом, что резонансная частота колебательного контура составляла  $\sim 180$  MHz. Через полупрозрачную обкладку на образец нормально падало модулированное фурье-спектрометром оптическое излучение от галогенной лампы. При изменении электрических характеристик образца под воздействием света (генерация носителей) происходило смещение резонансной частоты вследствие изменения ёмкости конденсатора. Сигнал смещения частоты подавался на входной канал фурье-спектрометра, и таким образом происходила регистрация спектра ФП.



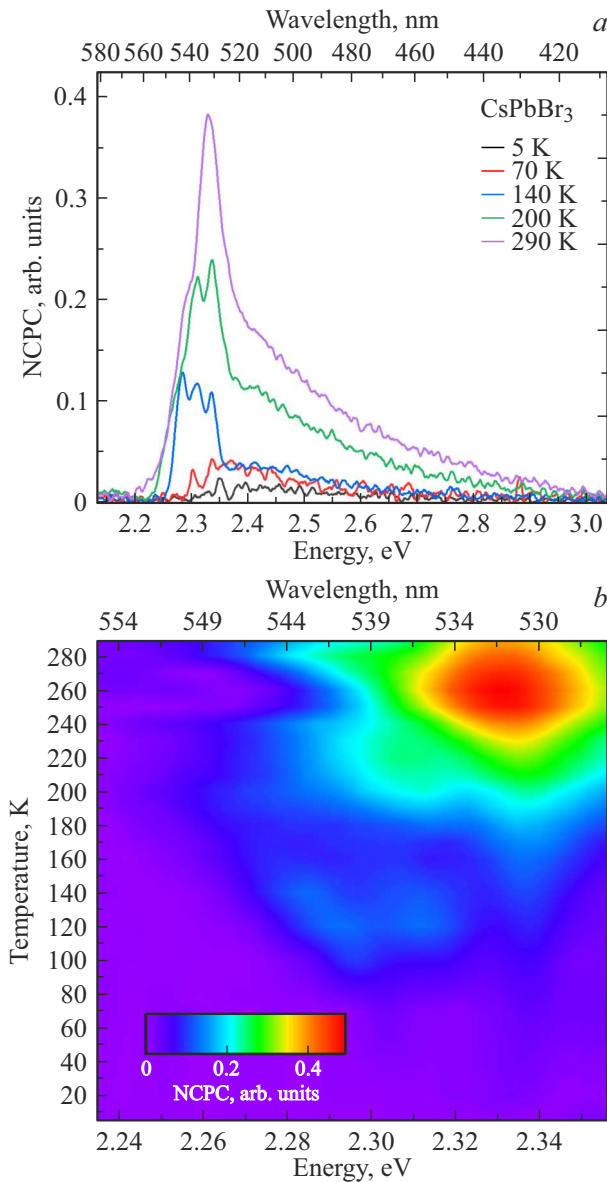
**Рис. 2.** Спектры ФЛ монокристалла CsPbBr<sub>3</sub> (a) при нескольких температурах, (b) в виде карты интенсивностей, (c) при 10 K с указанием частот особенностей, (d) при 320 и 3.6 K, нормированные для сравнения. Длина волны возбуждающего излучения  $\lambda_{\text{ex}} = 405$  nm.

## Результаты

На рис. 2 представлены спектры ФЛ в зависимости от температуры. Выше 110 K ФЛ очень слабая, в диапазоне 110–40 K наблюдаются два асимметричных пика, ниже 40 K появляются новые особенности, которые с дальнейшим понижением температуры усиливаются, линии переигрываются по интенсивности (рис. 2, a, b). При низких температурах (3.6–15 K) видны две интенсивные узкие линии с промежуточной структурой между ними. Положения пиков этой структуры приведены на рис. 2, c. С длинноволновой стороны наблюдается широкая полоса. Деление спектра на составляющие контуры дает 2.24 eV для положения максимума широкой полосы при 3.6 K. На рис. 2, d дано сравнение спектров ФЛ

при минимальной (3.6 K) и максимальной (320 K) из исследованных температур. На месте двух узких линий, наблюдаемых при низкой температуре, при высокой температуре видна широкая асимметричная полоса. Еще один широкий малоинтенсивный пик есть с ее низкочастотной стороны.

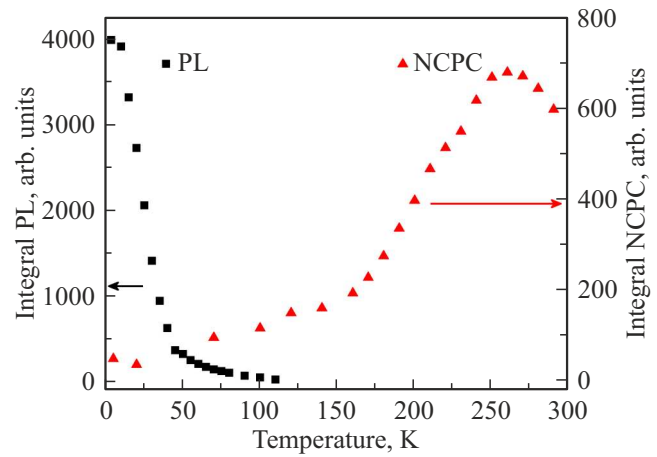
На рис. 3 показаны спектры ФЛ. Видно, что в спектре при комнатной температуре наблюдается один пик с плечом в длинноволновой области и длинным „хвостом“ в коротковолновую сторону. При понижении температуры до примерно 200 K пик расщепляется, в области 150 K наблюдается уже три пика, а при температуре ниже 70 K спектр начинает уменьшаться по интенсивности, практически исчезая при температуре 5 K.



**Рис. 3.** Спектры ФП монокристалла CsPbBr<sub>3</sub> (a) при нескольких температурах, (b) в виде карты интенсивностей.

## Обсуждение

В работах [18–20] в спектрах отражения монокристаллов CsPbBr<sub>3</sub> наблюдали сильный экситон-поляритонный резонанс около 2.322 eV при 10 K и смещенный на 4–10 meV в длинноволновую сторону пик экситонной люминесценции (2.318 eV). В упомянутых работах экситонная линия люминесценции имела симметричную форму с небольшим плечом со стороны меньших энергий. При этом не наблюдалось сильной линии, смещенной в длинноволновую сторону на ~38 meV, промежуточной структуры и широкой длинноволновой полосы (как в нашем случае). Мы полагаем, что в наших спектрах сильная линия ФЛ 2.318 eV, наблюдавшаяся и в [18–20], соответствует автолокализованному экситону,



**Рис. 4.** Температурные зависимости интегральных ФЛ (черные квадратики) и ФП (красные треугольники) монокристалла CsPbBr<sub>3</sub>.

в то время как более низкочастотные узкие линии обусловлены переходами в экситонно-примесных комплексах. Если бы эти линии были фоновными повторениями экситонной линии [21] или являлись следствием эффекта Рашбы [22–24], они наблюдались бы во всех кристаллах. По всей видимости, в работах [18–20] исследовались более совершенные кристаллы, чем в нашей работе и работах [21–24]. Наблюдаемая нами и в работах [21,22,25,26] широкая длинноволновая полоса может быть связана с ФЛ неконтролируемых примесей или дефектов. Их природа в настоящей работе не исследовалась.

При повышении температуры экситонная люминесценция смещается в коротковолновую сторону (рис. 2, a, b), а затем — обратно в длинноволновую (нам не удалось снять подробную температурную зависимость из-за очень малой интенсивности ФЛ выше 110 K, однако, как показывает рис. 2, d, положение основного пика ФЛ при 320 и 3.5 K одинаково). Такое поведение отличается от обычного для полупроводников красного сдвига при повышении температуры и было объяснено конкурирующими влияниями термического расширения и электрон-фононного взаимодействия [27–29].

На рис. 4 представлены температурные зависимости интегрированных по всему спектру ФЛ и ФП. Обращает на себя внимание тот факт, что при хорошем сигнале ФП нет ФЛ и, наоборот, в области интенсивной ФЛ (при низких температурах) отсутствует ФП. Это связано с тем, что при понижении температуры происходит вымораживание носителей, что приводит к уменьшению ФП, однако в то же время становятся эффективными переходы с испусканием фотонов, что приводит к появлению сигнала ФЛ.

Рисунок 5 показывает спектры пропускания, люминесценции и ФП при 77 K на одном графике. Температура 77 K выбрана не случайно — в этом диапазоне уже наблюдается ФЛ, но еще не исчез сигнал ФП. Кристалл толщиной 1.4 mm полностью непрозрачен в

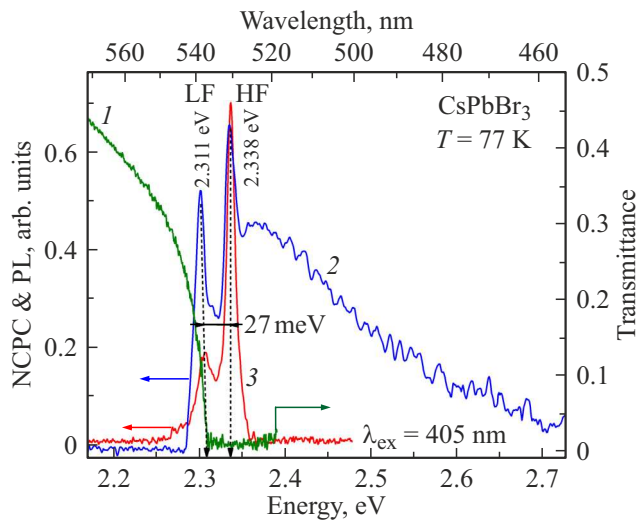


Рис. 5. Спектры пропускания (*I* — зеленый), ФП (*2* — синий) и ФЛ (*3* — красный) монокристалла CsPbBr<sub>3</sub> при *T* = 77 К.

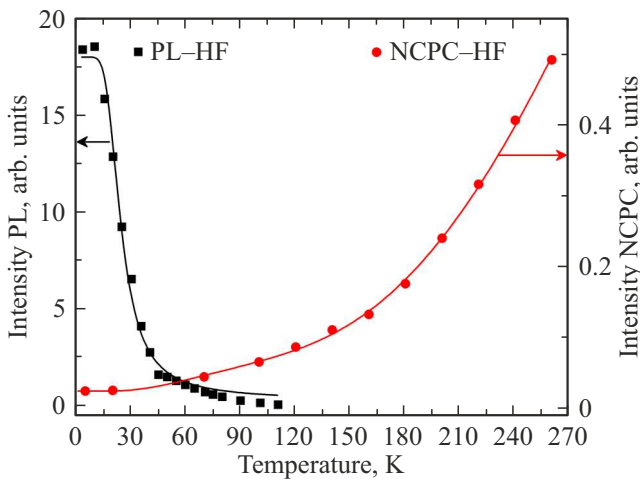


Рис. 6. Температурные зависимости интегральных интенсивностей HF пиков в ФЛ (PL, черные квадратики) и ФП (NCP, красные кружки) монокристалла CsPbBr<sub>3</sub>. Сплошные линии — аппроксимация формулами (1) и (2) для ФЛ и ФП соответственно с параметрами из таблицы.

области экситонного поглощения и выше по энергии (спектр *I* на рис. 5). В спектре ФП (спектр *2* на рис. 5) широкая полоса, начинающаяся у края фундаментального поглощения, соответствует прямым зона-зонным переходам. Коротковолновый спад объясняется тем, что при энергиях кванта света, больших, чем ширина зоны, коэффициент поглощения света очень велик, и весь свет поглощается в тонкой приповерхностной области. Два узких интенсивных пика в спектре ФП совпадают по частоте с наиболее интенсивными пиками в ФЛ (спектр *3* на рис. 5), которые мы сопоставили с переходами между состояниями локализованных экситонов.

Температурные зависимости интегральной интенсивности высокочастотного (HF) пика в ФЛ и ФП, сопостав-

ляемого с автолокализованным экситоном, приведены на рис. 6. Сплошные кривые — аппроксимация формулами [30]

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(\frac{E_{PL}}{kT}\right)} \quad (1)$$

и

$$I_{PC}(T) = C + B_1 \exp\left(-\frac{E_{(1)PC}}{kT}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{E_{(2)PC}}{kT}\right) \quad (2)$$

для ФЛ и ФП соответственно (параметры аппроксимации в формулах (1) и (2) приведены в таблице). Здесь *k* — постоянная Больцмана, *E<sub>PL</sub>* — энергия температурного тушения люминесценции, *E<sub>(1)PC</sub>* и *E<sub>(2)PC</sub>* — энергии термической активации ФП.

Значение *E<sub>PL</sub>* согласуется со значением 12 ± 3 meV, полученным из температурной зависимости интенсивности люминесценции нанокристаллов CsPbBr<sub>3</sub> в области 10–50 К [31] и близко к величине разности энергий экситонных пиков поглощения и люминесценции (около 10 meV [20]). Для HF пиков ФЛ и ФП близки значения энергий активации *E<sub>PL</sub>* и *E<sub>(1)PC</sub>* соответственно — канал тушения люминесценции совпадает с каналом генерации носителей заряда. Можно предположить, что с энергией активации около 10 meV связан переход автолокализованного экситона в свободный. Свободный экситон передвигается по кристаллу и распадается на электрон и дырку — возникает ФП, а люминесценция тушится. Энергия активации ФП *E<sub>(2)PC</sub>* = 77 ± 10 meV связана, по всей видимости, с прямым термическим разрушением автолокализованного экситона с рождением электрона и дырки. В настоящей работе мы не исследовали температурную зависимость люминесценции в области температур выше 120 К, где ФЛ очень слаба. Такие исследования, проведенные в работе [31], дали для энергии температурного тушения люминесценции в области 100–250 К значение 77 ± 18 meV [31], согласующееся с полученным нами значением энергии активации ФП *E<sub>(2)PC</sub>* = 77 ± 10 meV. Уход электрона в зону из излучательного состояния экситона вызывает тушение ФЛ. Из такой интерпретации каналов тушения люминесценции и активации ФП следует оценка энергии связи экситона: *E<sub>b</sub>* = *E<sub>(2)PC</sub>* – *E<sub>(1)PC</sub>* = 65 ± 13 meV.

Надежные данные о значении энергии связи *E<sub>b</sub>* свободного экситона в монокристаллах CsPbBr<sub>3</sub> отсутствуют [19]. *E<sub>b</sub>* определяют как разность ширины зоны *E<sub>g</sub>* и энергетического положения экситонного пика в спектре поглощения. Экспериментальные данные для наночастиц [32] и тонких пленок [33] не могут быть использованы для массивных монокристаллов из-за существенных размерных эффектов [32–35]. Эллипсометрические измерения ширины зоны на монокристаллах CsPbBr<sub>3</sub> были проведены в диапазоне температур 183–330 К [28]. При фиксированной температуре значения *E<sub>g</sub>* в зависимости от метода обработки данных отличаются на 40 meV [28].

Параметры в формулах (1) и (2), полученные при подгонке экспериментальных данных по температурным зависимостям НФ пика в ФЛ (в области 3.6–120 К) и ФП (в области 3.6–260 К) соответственно

ФЛ			ФП				
$I_0$	$A$	$E_{PL}, \text{meV}$	$C$	$B_1$	$E_{(1)PC}, \text{meV}$	$B_2$	$E_{(2)PC}, \text{meV}$
17.9	89.4	$10 \pm 3$	0.024	0.17	$12 \pm 3$	11.6	$77 \pm 10$

Имеются многочисленные работы, в которых энергию связи  $E_b$  определяли по температурной зависимости интенсивности люминесценции [21,29,31,36,37]. Разброс результатов гигантский (от 37 meV [29] до 350 meV [37]) в зависимости от исследуемого интервала температур и интерпретации. По нашему мнению, такой метод не адекватен для определения  $E_b$ , поскольку люминесцирует не свободный, а локализованный экситон.

## Заключение

В работе выполнено исследование спектров пропускания в области края фундаментального поглощения (1.98–2.48 eV), ФЛ при зона-зонном возбуждении (405 nm) и бесконтактно измеренной ФП CsPbBr<sub>3</sub> в диапазоне температур 3.6–320 К впервые на одном монокристалле. Кроме экситонного пика (2.318 eV при 10 К), наблюдавшегося в работах [18,19] на совершенных кристаллах и приписываемого люминесценции автолокализованного экситона, в низкотемпературном спектре нашего кристалла присутствовали еще одна узкая линия сравнимой интенсивности (2.279 eV при 10 К), дополнительные узкие линии в диапазоне 2.279–2.318 eV и широкая (73.2 meV) полоса с максимумом около (2.24 eV). Узкие линии ФЛ в диапазоне 2.279–2.318 eV предположительно относятся к экситонно-примесным комплексам, а широкая полоса может быть ФЛ примесных или дефектных центров. С повышением температуры все линии сдвигаются в высокочастотную сторону (что необычно для полупроводников, но наблюдалось во многих работах по спектроскопии свинцово-галогенидных перовскитов) и уширяются, при этом промежуточная структура исчезает, и выше примерно 20 К остаются две линии сравнимой интенсивности.

В спектре ФП наблюдаются два узких пика на частотах интенсивных экситонных линий ФЛ и широкая полоса, соответствующая зона-зонному поглощению. В то время как ФЛ тушится с повышением температуры, ФП увеличивается. Проведен анализ температурных зависимостей интегральных интенсивностей экситонного пика в ФП (3.6–250 К) и в ФЛ (3.6–120 К). Найдена энергия активации ( $10 \pm 3 \text{ meV}$ ) процесса в диапазоне температур 3.6–120 К, приводящего к распаду автолокализованного экситона, тушению ФЛ и появлению носителей заряда, предположительно равная разности энергий между состояниями свободного и автолокализованного экситонов. Энергия активации ФП  $77 \pm 10 \text{ meV}$

при возбуждении в экситонную полосу CsPbBr<sub>3</sub> в диапазоне температур 100–250 К согласуется с литературными данными по тушению ФЛ в этом диапазоне температур и предположительно равна расстоянию по энергии от уровня автолокализованного экситона до дна зоны проводимости. Если такая интерпретация найденных энергий активации верна, для энергии связи экситона в монокристалле CsPbBr<sub>3</sub> получаем значение  $E_b = 65 \pm 13 \text{ meV}$ .

## Благодарности

Авторы выражают благодарность Т.С. Сухих за предоставление данных рентгеноструктурного анализа. Измерения спектров ФЛ и ФП проводились на уникальной научной установке „Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения“ (УНУ МШСВР ИСАН [38]).

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственных заданий Минобрнауки РФ для ИСАН № FFUU-2024-0004 (В.Е.А., К.Н.Б.) и FFUU-2022-0003 (М.Н.П.) и для ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН № FWGW-2022-0006 (О.И.С. — рост кристаллов).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] S. Parola, B. Julián-López, L.D. Carlos, C. Sanchez. Adv. Funct. Mater., **26**, 6506–6544 (2016). DOI: 10.1002/adfm.201602730
- [2] A.K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka. Chem. Rev., **119** (5), 3036–3103 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00539
- [3] S. Ullah, J. Wang, P. Yang, L. Liu, S.-E. Yang, T. Xia, H. Guo, Y. Chen. Mater. Adv., **2**, 646–683 (2021). DOI: 10.1039/d0ma00866d
- [4] X. Li, Y. Wu, S. Zhang, B. Cai, Y. Gu, J. Song, H. Zeng. Adv. Funct. Mater., **26**, 2435–2445 (2016). DOI: 10.1002/adfm.201600109
- [5] R. Wang, Y. Zhang, F.-X. Yu, Y. Dong, Y.-L. Jia, X.-J. Ma, Q. Xu, Y. Deng, Z.-H. Xiong, Ch.-H. Gao. J. Lumin., **219**, 116915 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116915

- [6] E. Oksenberg, E. Sanders, R. Popovitz-Biro, L. Houben, E. Joselevich. *Nano Lett.*, **18** (1), 424–433 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b04310
- [7] Z. Liu, Q. Shang, C. Li, L. Zhao, Y. Gao, Q. Li, J. Chen, S. Zhang, X. Liu, Y. Fu, Q. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 101902 (2019). DOI: 10.1063/1.5082759
- [8] К.А. Дроздов, И.В. Крылов, А.С. Чижев, М.Н. Румянцова, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. *ФТП*, **7**, 763 (2018) DOI: 10.21883/FTP.2018.07.46049.8788
- [9] O. Antonyak, R. Gamernyk, T. Demkiv, T. Malyi, Ya. Chornodolsky. *J. Lumin.*, **263**, 120030 (2023). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120030
- [10] B.P. Reddy, B.J. Babu, S. Sreedhar, C.K. Basha, Y. Suh, M.Ch. Sekhar, S.-H. Park. *Heliyon*, **10** (2), E24497 (2024). DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e24497
- [11] B. Abasht, S.Kh. Asl, H. Aghajani, A. Asgari. *Ceramics International*, **50** (12), 22050–22059 (2024). DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.03.319
- [12] L. Su. *J. Mat. Sci. Tech.*, **187**, 113–122 (2024). DOI: 10.1016/j.jmst.2024.01.003
- [13] V.M. Agranovich, D.M. Basko, G.C. La Rocca, F. Bassani. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 9369–9400 (1998). DOI: 10.1088/0953-8984/10/42/005
- [14] N. Ashurov, B.L. Oksengendler, S. Maksimov, S. Rashiodva, A.R. Ishteev, D.S. Saranin, I.N. Burmistrov, D.V. Kuznetsov, A.A. Zakhisov. *Modern Electronic Mater.*, **3** (1), 1–25 (2017). DOI: 10.1016/j.moem.2017.05.001
- [15] J. Peng, C.Q. Xia, Y.Xu, R. Li, L. Cui, J.K. Clegg, L.M. Herz, M.B. Johnston, Q. Lin. *Nat. Commun.*, **12**, 1531 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-21805-0
- [16] V.E. Anikeeva, K.N. Boldyrev, O.I. Semenova, T.S. Sukhikh, M.N. Popova. *Opt. Mat.: X*, **20**, 100259 (2023). DOI: 10.1016/j.omx.2023.100259
- [17] S. Liu, A.R. DeFilippo, M. Balasubramanian, Z. Liu, S.G. Wang, Y.-S. Chen, S. Chariton, V. Prakapenka, X. Luo, L. Zhao, J.S. Martin, Y. Lin, Y. Yan, S.K. Ghose, T.A. Tyson. *Adv. Sci.*, **8** (18), 2003046 (2021). DOI: 10.1002/advs.202003046
- [18] V.V. Belykh, D.R. Yakovlev, M.M. Glazov, P.S. Grigoryev, M. Hussain, J. Rautert, D.N. Dirin, M.V. Kovalenko, M. Bayer. *Nat. Commun.*, **10**, 673 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-08625-z
- [19] M.P. Mamaeva, M. Androulidaki, V. Spanou, N.M. Kireev, N.T. Pelekanos, Y.V. Kapitonov, C. Stoumpos. *J. Phys. Chem. C*, **127** (46), 22784–22789 (2023) DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c05829
- [20] V.I. Yudin, M.S. Lozhkin, A.V. Shurukhina, A.V. Emeline, Y.V. Kapitonov. *J. Phys. Chem. C*, **123** (34), 21130–21134 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b04267
- [21] Z. Zhao, M. Zhong, W. Zhou, Y. Peng, Y. Yin, D. Tang, B. Zou. *J. Phys. Chem. C*, **123** (41), 25349–25358 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06643
- [22] J.A. Steele, P. Puech, B. Monserrat, B. Wu, R.X. Yang, T. Kirchartz, H. Yuan, G. Fleury, D. Giovanni, E. Fron, M. Keshavarz, E. Debroye, G. Zhou, T.Ch. Sum, A. Walsh, J. Hofkens, M.B.J. Roeloffs. *ACS Energy Lett.*, **4** (9), 2205–2212 (2019). DOI: 10.1021/acsenergylett.9b01427
- [23] M. Isarov, L.Z. Tan, M.I. Bodnarchuk, M.V. Kovalenko, A.M. Rappe, E. Lifshitz. *Nano Lett.*, **17** (8), 5020–5026 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b02248
- [24] L.-I. Bulyk, T. Demkiv, O. Antonyak, Y.M. Chornodolsky, R. Gamernyk, A. Suchocki, A. Voloshinovskii. *Dalton Trans.*, **52**, 16712–16719 (2023). DOI: 10.1039/D3DT02647G
- [25] B. Wu, H. Yuan, Q. Xu, J.A. Steele, D. Giovanni, P. Puech, J. Fu, Y.F. Ng, N.F. Jamaludin, A. Solanki, S. Mhaisalkar, N. Mathews, M.B.J. Roeloffs, M. Grätzel, J. Hofkens, T.Ch. Sum. *Nat. Commun.*, **10**, 484 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-08326-7
- [26] M. Dendebera, Ya. Chornodolsky, R. Gamernyk, O. Antonyak, I. Pashuk, S. Myagkota, I. Gnilitkyi, V. Pankratov, V. Vistovskyy, V. Mykhaylyk, M. Grinberg, A. Voloshinovskii. *J. Lumin.*, **225**, 117346 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117346
- [27] K. Wei, Z. Xu, R. Chen, X. Zheng, X. Cheng, T. Jiang. *Opt. Lett.*, **41** (16), 3821–3824 (2016). DOI: 10.1364/OL.41.003821
- [28] G. Mannino, I. Deretzis, E. Smecca, A. La Magna, A. Alberti, D. Ceratti, D. Cahen. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (7), 2490–2496 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c00295
- [29] Y. Yuan, M. Chen, S. Yang, X. Shen, Y. Liu, D. Cao. *J. Lumin.*, **226**, 117471 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117471
- [30] D. Bimberg, M. Sondergeld, E. Grobe. *Phys. Rev. B*, **4**, 3451–3455 (1971). DOI: 10.1103/PhysRevB.4.3451
- [31] A. Dey, P. Rathod, D. Kabra. *Adv. Opt. Mater.*, **6**, 1800109 (2018). DOI: 10.1002/adom.201800109
- [32] L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R.X. Yang, A. Walsh, M.V. Kovalenko. *Nano Lett.*, **15** (6), 3692–3696 (2015). DOI: 10.1021/nl5048779
- [33] C. Wolf, T.-W. Lee. *Materials Today Energy*, **7**, 199–207 (2018). DOI: 10.1016/j.mtener.2017.09.010
- [34] J. Xu, S. Yu, X. Shang, X. Chen. *Adv. Photonics Res.*, **4**, 2200193 (2023). DOI: 10.1002/adpr.202200193
- [35] S.G. Motti, F. Krieg, A.J. Ramadan, J.B. Patel, H.J. Snaith, M.V. Kovalenko, M.B. Johnston, L.M. Herz. *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1909904 (2020). DOI: 10.1002/adfm.201909904
- [36] X. Shen, M. Chen, L. Shi, F. Chen, Y. Liu, D. Cao, C. Xu. *Opt. Commun.*, **453**, 124354 (2019). DOI: 10.1016/j.optcom.2019.124354
- [37] B.R.C. Vale, E. Socie, A. Burgos-Caminal, J. Bettini, M.A. Schiavon, J.-E. Moser. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (2), 387–394 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b03282
- [38] [Электронный ресурс]. URL: <https://ckp-rfr.ru/catalog/usu/508571/>