

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПЕРОВСКИТА $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$

© А. Г. Белоус,¹ О. И. Вьюнов,^{1@} С. Д. Кобылянская,¹
А. А. Ищенко,² А. В. Кулинич²

¹Институт общей и неорганической химии имени В. И. Вернадского
Национальной академии наук Украины

Украина, 03680, Киев, пр. Палладина, 32/34; e-mail: vuyon@ionc.kiev.ua

²Институт органической химии Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

Исследовано влияние условий синтеза (скорости вращения при нанесении пленки методом spin-coating, температуры сушки пленки и различных соотношений исходных реагентов PbI_2 – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в растворах) пленок органо-неорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02$) на микроструктуру, фазовый состав и спектрально-люминесцентные свойства.

Ключевые слова: органо-неорганический перовскит, рентгенофазовый анализ, микроструктура, спектры поглощения и люминесценции.

Неорганические кристаллические материалы со структурой перовскита ABO_3 находят широкое применение в технике в качестве конденсаторных материалов [1, 2], материалов с позитивным температурным коэффициентом сопротивления [3, 4], литийпроводящих материалов [5, 6], материалов, в которых проявляется эффект колоссального магнитного сопротивления [7, 8], высокочастотных СВЧ диэлектриков [9, 10], пьезоэлектрических материалов [11, 12] и др. Впервые показана возможность использования органо-неорганических галогенидов ABX_3 (изоморфных структуре перовскита CaTiO_3 , где $\text{B} = \text{Pb}$ или Sn , $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I ; $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) для превращения солнечной энергии с эффективностью (PCE, power conversion efficiency) около 10% [13, 14], что вызвало бум исследований в этой области. В течение 3–4 лет для них достигнута величина PCE 20% [15] при теоретическом пределе несколько более 30% [16]. Учитывая сравнительную простоту производства [15], эти материалы имеют большие перспективы для создания высокоэффективных и недорогих солнечных элементов.

Известно несколько факторов, определяющих эффективность органо-неорганических перовскитов

в качестве фотовольтаических преобразователей. Один из них – внутренняя морфология материала. Величина фотовольтаического эффекта неодинакова для разных граней микрокристаллов перовскита, причем для некоторых граней PCE составляет 30%, т. е. приближается к теоретическому максимуму [17, 18]. Следовательно, изменяя размер и расположение микрокристаллов перовскита, а также толщину фотоактивного слоя, можно оптимизировать его эффективность. Поэтому исследование влияния условий синтеза перовскитов на их морфологию является актуальной задачей.

В растворе прекурсоров, которые используются для синтеза органо-неорганических перовскитов, образуются различные комплексы (PbI_3^- , PbI_4^{2-}), которые по-разному влияют на микроструктуру конечной пленки [19]. В частности, изменение стехиометрического соотношения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ – PbI_2 в исходных растворах приводит к существенным изменениям в микроструктуре пленок [20]. Эти данные согласуются с *ab initio* расчетами стабильности гибридных галогенидных перовскитов по отношению к реакции разложения ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{PbI}_2$) [21]. Для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ реакция разложения является термодинамически выгодной, т. е. разру-

шение перовскита может проходить спонтанно, без воздействия влаги, кислорода или освещения. Эта реакция, однако, ограничена кинетически, т. е. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ может быть стабильным в течение определенного периода времени. Для подавления разложения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (что важно для практического использования) необходимо увеличение соответствующего кинетического барьера. Из термодинамических расчетов [21] следует, что стабильность структуры выше в частично замещенных галогенидных перовскитах по сравнению с исходным $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (например, при замещении I на Cl), а также в орторомбической структуре по сравнению с тетрагональной.

Об особенностях синтеза органо-неорганических перовскитов на стеклянной подложке без мезопористого слоя относительно мало данных. Отсутствуют сведения и о влиянии на микроструктуру, фазовый состав, спектры поглощения и люминесценции получаемых пленок различных соотношений $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ – PbI_2 в исходных растворах.

Нами синтезированы пленки органо-неорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ на стеклянной подложке без мезопористого слоя и исследовано влияние условий синтеза (скорости вращения подложки при нанесении пленки методом spin-coating, температуры сушки пленки и различных соотношений исходных реагентов PbI_2 – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в исходных растворах) на микроструктуру, морфологию, фазовый состав и спектрально-люминесцентные свойства.

На первом этапе проводили исследования условий синтеза органо-неорганических перовскитов при соотношении исходных реагентов PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 1:1. Синтез проводили в атмосфере воздуха (влажность 55–65%). Как показали результаты РФА, полученная пленка имеет в составе 2 фазы – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и PbI_2 (пики при 2θ 13 и 26°). При синтезе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в сухом боксе кроме фазы перовскита присутствовала неизвестная фаза X1 (2θ 9.5, 22.6°) в количестве 15–20%. Можно предположить, что эта фаза образуется в результате интеркаляции $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и ДМФА в PbI_2 (аналогично промежуточной фазе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ – PbI_2 –ДМСО [22]). Полученные при комнатной температуре рентгенограммы индексируются в тетрагональной сингонии $I4/mcm$, что согласуется с литературными данными [23, 24].

На втором этапе для повышения стабильности структуры перовскита (см. [21]) вводили 2 мол% $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$. Частичное замещение аниона привело к получению однофазного твердого раствора $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ (рис. 1, 1) в отличие от $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Далее мы исследовали перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$.

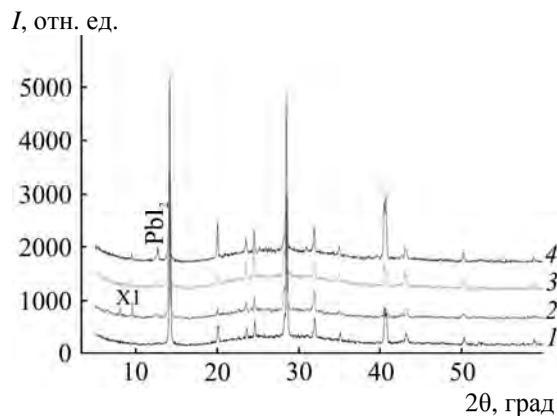


Рис. 1. РФА пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ после термообработки на воздухе при 80 (1), 90 (2), 100 (3) и 110°C (4).

После термообработки при 80°C пленка перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ однофазна (рис. 1, 1). При 90°C появляются следовые количества неизвестной фазы X1. Пики этой фазы исчезают с повышением температуры до 95°C. При 100°C появляются пики PbI_2 , интенсивность которых увеличивается с дальнейшим увеличением температуры (рис. 1, 3, 4), что свидетельствует о термическом разложении перовскита.

По данным интерферометрии, толщина пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$, нанесенной на стеклянную подложку методом spin-coating, составляет 500 нм при скорости вращения 20 об/с и 400 нм при 40 об/с. Независимо от скорости вращения пленка была неоднородной по толщине. Анализ микроструктуры полученных образцов показал, что пленки состоят из иглоподобных частиц, расположенных вдоль плоскости подложки (рис. 2, а, б). В пленке, полученной при скорости вращения 40 об/с, эти частицы располагаются преимущественно в один слой. При скорости вращения 20 об/с иглы частично перекрываются, поэтому толщина пленки становится больше и увеличивается неоднородность по толщине.

Форма частиц обусловлена порядком подготовки поверхности подложки. Зародыши, образующиеся при нанесении пленок на стеклянные подложки без активации поверхности, характеризуются большим разбросом по величине, поскольку образование зародышей происходит в основном на дефектах подложки [25]. Нами использована стеклянная подложка без предварительной активации поверхности, поэтому частицы синтезированного перовскита имеют анизотропную форму и неупорядоченно располагаются на поверхности.

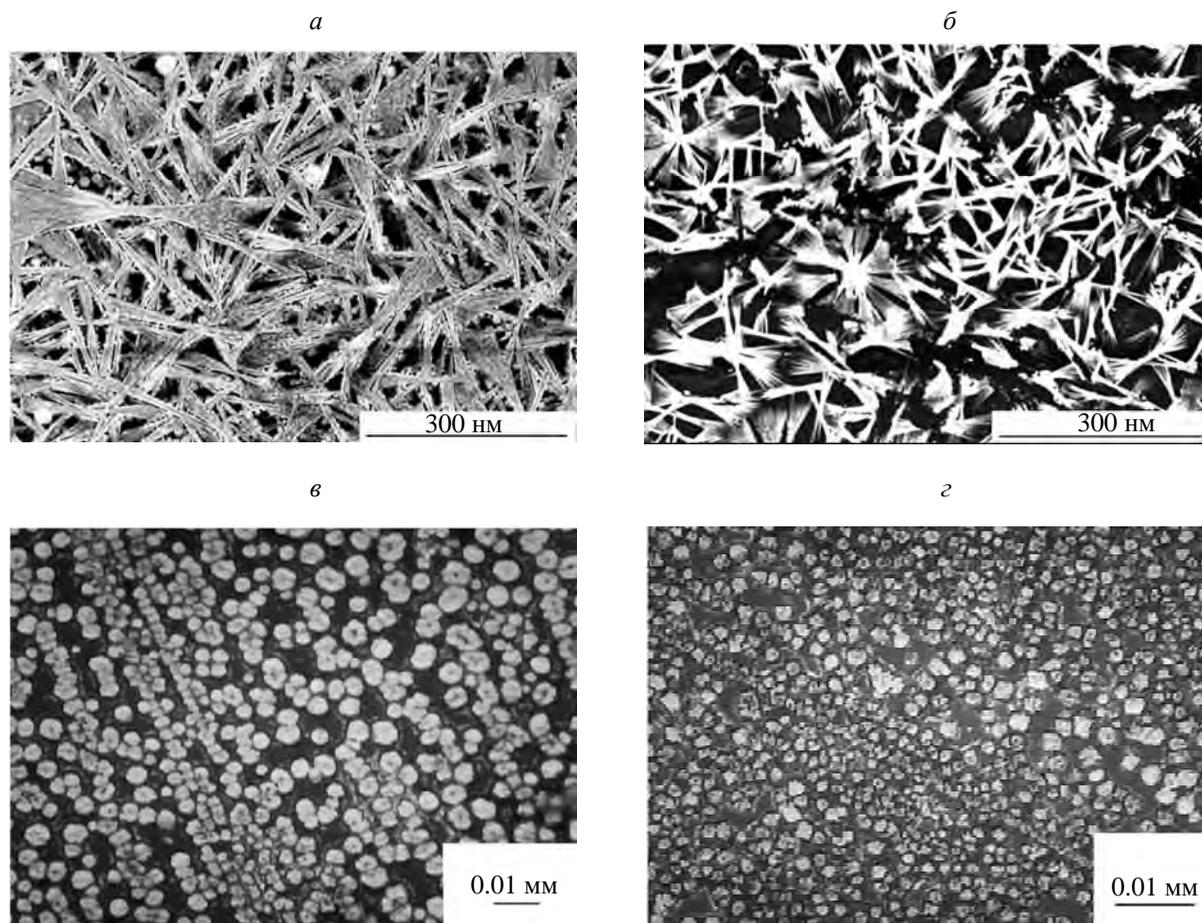


Рис. 2. Микроструктура пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$, полученных при соотношении исходных реагентов $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1$ методом spin-coating при скорости вращения 20 (а) и 40 об/с (б), и микроструктура пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$, полученных при соотношении исходных реагентов $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:2$ (в) и $1:3$ (г) при скорости вращения 40 об/с.

Пленки, полученные при различной скорости вращения, различаются и по фазовому составу. Рентгенограммы пленок, нанесенных при скорости 20 об/с, содержат, кроме фазы перовскита, дополнительные пики неизвестной фазы X1, а при 40 об/с пленка однофазная. Следовательно, скорость испарения растворителя влияет на фазовый состав пленок, что согласуется с литературными данными, т. е. для получения однофазных пленок процессы кристаллизации и испарения растворителя должны быть разнесены во времени [26]. Увеличение скорости вращения при нанесении пленки увеличивает начальную скорость испарения растворителя, в то время как скорости кристаллизации в обоих вариантах близки.

На третьем этапе проводили синтез органо-неорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ при различных соотношениях исходных реагентов PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (1:1; 1:2; 1:3); метиламмониййодид был частично замещен на $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ в количестве 2, 1 и

0.67 мол%. При соотношении 1:1 образец однофазен после термообработки при 80°C , а после обработки при 150°C содержит фазу PbI_2 , что обусловлено разложением исходного перовскита (рис. 3). При соотношении 1:3 образец содержит остатки дополнительных фаз при 80°C , которые удаляются при термообработке при 150°C (рис. 4). При соотношении 1:2 образуется однофазный образец в широком интервале температур (рис. 3).

Элементный состав пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$, полученных из растворов с разным соотношением реагентов, изучали методом EDX (рис. 4). Из рис. 4 видно, что соотношение интенсивностей пиков Pb и I совпадает для образцов при различных соотношениях PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Следовательно, стехиометрический состав полученных пленок перовскита не изменяется в случае избытка $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в исходном растворе. По-видимому, избыточный $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ удаляется в процессе отжига, разлагаясь на летучие компоненты ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2\uparrow + \text{HI}\uparrow$).

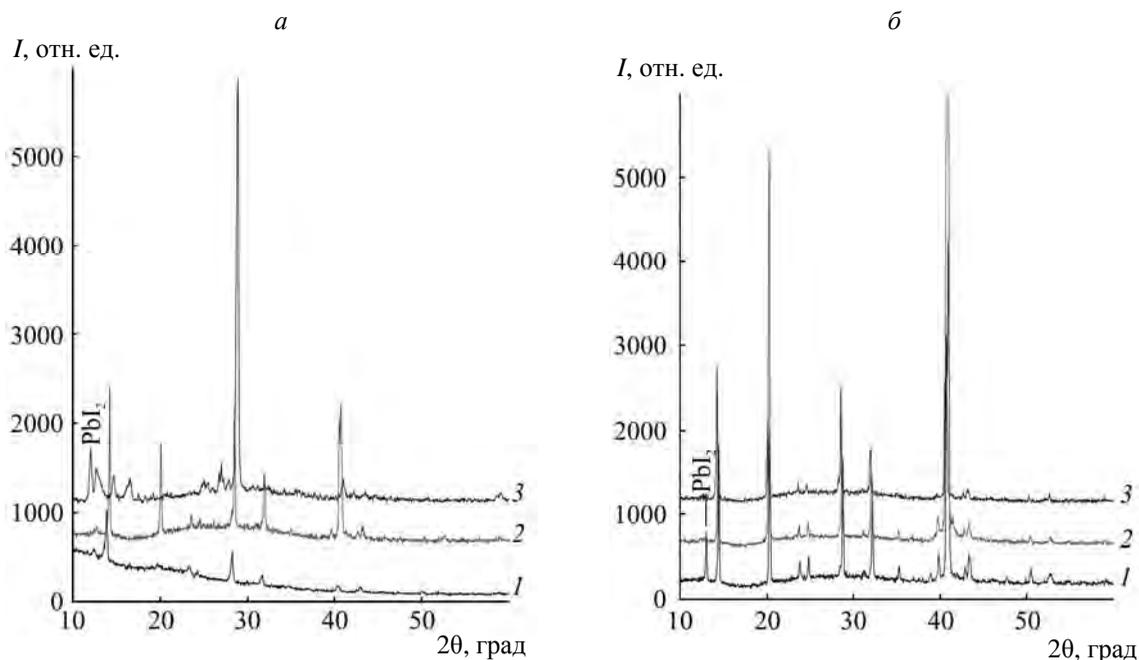


Рис. 3. Рентгенограммы пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ после термообработки при 80 (а) и 150°C (б), полученных при соотношении исходных реагентов $\text{PbI}_2\text{--CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, равном 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3).

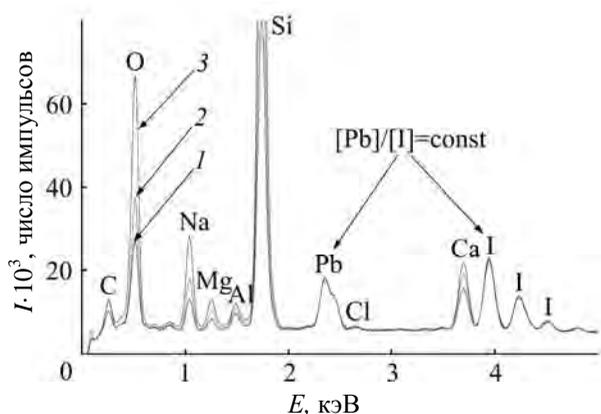


Рис. 4. Спектры EDX пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ после термообработки при 80°C, полученных при соотношении исходных реагентов $\text{PbI}_2\text{--CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, равном 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3). В спектре наблюдаются пики элементов, содержащихся в стеклянной подложке состава $(\text{Na}_2\text{O--MgO})\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [27].

Форма и размер частиц пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ зависит от стехиометрического соотношения исходных реагентов. При соотношении $\text{PbI}_2\text{:CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1\text{:}1$ пленки состоят из игл, расположенных вдоль плоскости подложки (рис. 2, а, б). При соотношении 1:2 получены частицы округлой формы (рис. 2, в). При дальнейшем увеличении количества метиламмонийиодида ($\text{PbI}_2\text{:CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1\text{:}3$) наблюдается переход от круглых частиц к ограненным (рис. 2, г). Толщина пленок при различных соотношениях ис-

ходных реагентов (температура термообработки 80°С) одинакова и составляет 500 нм.

Сравнение спектров электронного поглощения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ показывает, что при увеличении доли $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в исходном растворе поглощение становится более избирательным – усиливается полоса в области 350–400 нм, а поглощение в видимой области спектра снижается (рис. 5). Область поглощения исходного раствора находится в диапазоне до 350 нм (рис. 5, а, 4), причем полоса в области 327 нм свидетельствует о частичном взаимодействии компонентов смеси в растворе и образовании комплексов [26]. Интенсивность флуоресценции пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$, полученных после термообработки при 80°C, закономерно возрастает при изменении соотношения исходных компонентов в ряду 1:1, 1:2 и 1:3 (рис. 5, б). Аналогичная закономерность наблюдается и для образцов после термообработки при 150°C, хотя интенсивность флуоресценции в этом случае значительно меньше (ср. кривые 3 и 4, рис. 5, б). Максимумы полос (765 нм) в спектрах люминесценции пленок с соотношением компонентов 1:2 и 1:3 соответствуют литературным данным для исследуемых перовскитов [28]. Полоса флуоресценции пленки состава 1:1 сдвигается в батохромную область (рис. 5, б), что, по-видимому, объясняется большей оптической плотностью на длинноволновом краю полосы поглощения этой пленки (рис. 5, а). Поскольку сте-

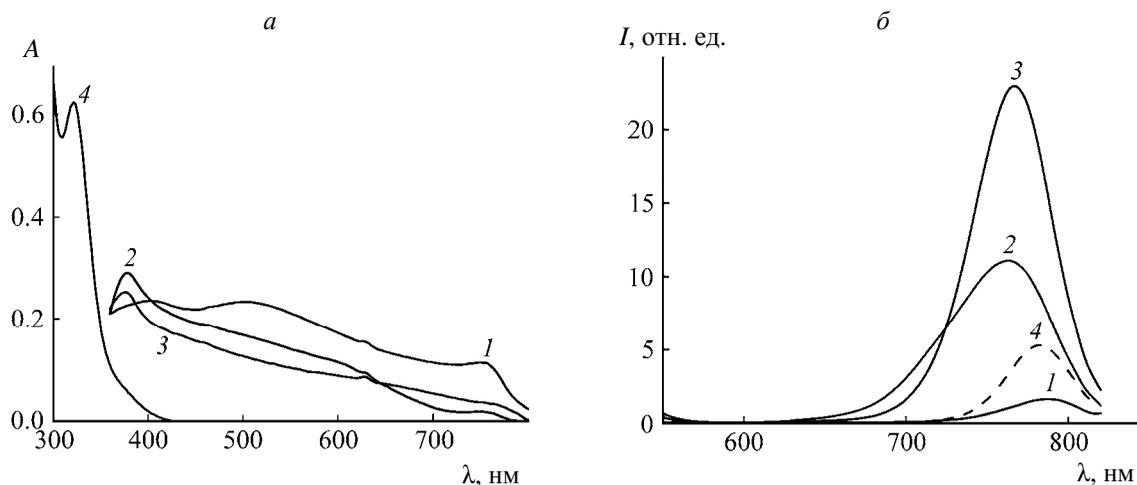


Рис. 5. Нормированные спектры поглощения (*а*) пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ после термообработки при 80°C , полученных при соотношении исходных реагентов $\text{PbI}_2\text{--CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, равном 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3), а также исходного раствора для нанесения пленок в ДМФА (4) и спектры флуоресценции (*б*) пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ после термообработки при 80 (1–3) и 150°C (4), полученных при соотношении исходных реагентов $\text{PbI}_2\text{--CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, равном 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3, 4). $\lambda_{\text{возб}} 450$ нм.

хиометрический состав полученных пленок одинаков (рис. 4), отличия в спектральных характеристиках должны быть обусловлены различиями в их микроструктуре. Из рис. 2 видно, что при избытке $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в исходном растворе, образующаяся пленка более диффузная, а размер микрокристаллов последовательно уменьшается. Это проявляется и в снижении интегрального поглощения пленок в ряду соотношений компонентов (1:1)–(1:2)–(1:3) (рис. 5, *а*). Для более плотных пленок, содержащих кристаллы большего размера, более существенным должно быть и внутреннее перепоглощение люминесценции (эффект внутреннего фильтра), которое может приводить к батохромному сдвигу и уменьшению ее интенсивности [29]. При этом интенсивность люминесценции пленки с соотношением 1:1 меньше, чем у образцов с соотношением 1:2 и 1:3, несмотря на то, что ее оптическая плотность на длине волны возбуждения (450 нм) была выше. Различия в форме полос флуоресценции пленок с соотношением 1:2 и 1:3 могут быть объяснены тем же эффектом.

Таким образом, показано, что при синтезе перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при соотношении исходных реагентов PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 1:1 как в атмосфере воздуха (влажность 55–65%), так и в сухом боксе (влажность 5–10%), полученная пленка неоднородна. Частичное замещение ионов иода ионами хлора приводит к получению однофазного твердого раствора $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$, что согласуется с теоретическими литературными данными о повышении в

такой системе кинетического ограничения для реакции разложения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{PbI}_2$. При изменении соотношения исходных реагентов изменяется морфология пленок. Изменение морфологии пленок из-за изменения соотношения исходных реагентов сопровождается усилением поглощения в области 350–400 нм и снижением его в видимой области спектра, а также закономерным возрастанием интенсивности флуоресценции образцов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали иодид свинца, метиламмонийхлорид (ХЧ), а также предварительно синтезированный $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ [30]. В качестве растворителя использовали осушенный диметилформамид (ХЧ).

Для получения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02$) исходные реагенты PbI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ в необходимых стехиометрических соотношениях растворяли в ДМФА и перемешивали 1 ч при 70°C . Синтез проводили как на воздухе (влажность 55–65%), так и в сухом боксе. Полученный раствор наносили на подложки из стекла методом spin-coating при скорости вращения подложки 20 или 40 об/с. Термообработку пленок проводили 30 мин в температурном интервале $70\text{--}150^\circ\text{C}$. Синтез органо-неорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ проводили при различных соотношениях исходных реагентов PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (1:1; 1:2; 1:3).

Пленки идентифицировали рентгенографическим методом по дифрактограммам порошков, полученным на установке ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Микроструктурные исследования выполнены с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и сканирующего электронного микроскопа SEC miniSEM SNE 4500MB. Элементный состав пленок изучали с помощью спектрометра EDAX Element PV6500/00 F, который входит в комплект этого микроскопа. Спектры поглощения и флуоресценции как пленок перовскитов на стеклянных подложках, так и исходных растворов в ДМФА регистрировали соответственно на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 (Япония) и спектрофлуориметре Solar CM2203 (Беларусь).

Список литературы

- Mishra A., Majumdar B., Ranjan R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. Vol. 37. N 6. P. 2379. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.036.
- Jan S.U., Zeb A., Milne S.J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. Vol. 36. N 11. P. 2713. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.018.
- Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л., Белоус А.Г. // Неорг. матер. 2006. Т. 42. № 12. С. 1492; V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. // Inorg. Mater. 2006. Vol. 42. N 12. P. 1363. doi 10.1134/S0020168506120144.
- Plutenko T.A., V'yunov O.I., Belous A.G., Yanchevskii O.Z. // J. Adv. Ceram. 2016. Vol. 5. N 2. P. 117. doi 10.1007/s40145-016-0180-6.
- Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1987. Т. 23. № 3. С. 470; Belous A.G. Novitskaya G.N., Polyanetskaya S.V., Gornikov Y.I. // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1987. Vol. 23. N 3. P. 470.
- Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O., V'yunov O., Kovalenko L. // Ionics. 2003. Vol. 9. N 1. P. 21. doi 10.1007/BF02376532.
- V'yunov O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I., Yanchevskii O.Z. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27. N 13. P. 3919. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.063.
- Solopan S.O., V'yunov O.I., Belous A.G., Polek T.I., Tovstolytkin A.I. // Solid State Sci. 2012. Vol. 14. N 4. P. 501. doi 10.1016/j.solidstatesciences.2012.01.030.
- Friedländer S., Ovchar O., Voigt H. Böttcher R., Belous A., Pöppel A. // Appl. Magn. Reson. 2015. Vol. 46. N 1. P. 33. doi 10.1007/s00723-014-0611-x.
- Dielectric Material / Ed. M.A. Silaghi. InTech, 2012. P. 113. doi 10.5772/51168.
- Белоус А.Г., Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Мажара Н.В., Коваленко Л.Л. // Неорг. матер. 2008. Т. 44. № 4. С. 482; Belous A.G., Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I., Mazhara N.V., Kovalenko L.L. // Inorg. Mater. 2008. Vol. 44. N 4. P. 414. doi 10.1134/S002016850804016X.
- Ahn C.W., Maurya D., Park C.S., Nahm S., Priya S. // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105. N 11. P. 114108. doi 10.1063/1.3142442.
- Im J.-H., Lee C.-R., Lee J.-W., Park S.-W., Park N.-G. // Nano-scale. 2011. Vol. 3. N 10. P. 4088. doi 10.1039/C1NR10867K.
- Kim H.-S., Lee C.-R., Im J.-H., Lee K.-B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Yum J.-H., Moser J.E., Grätzel M., Park N.-G. // Sci. Rep. 2012. Vol. 2. P. 591. doi 10.1038/srep00591.
- Kim H.-S., Im S.-H., Park N.-G. // J. Phys. Chem. (C). 2014. Vol. 118. N 11. P. 5615. doi 10.1021/jp409025w.
- Kieslich G., Sun S., Cheatham A.K. // Chem. Sci. 2014. Vol. 5. N 12. P. 4712. doi 10.1039/C4SC02211D.
- Leblebici S.Y., Leppert L., Li Y., Reyes-Lillo S.E., Wickenburg S., Wong E., Lee J., Melli M., Ziegler D., Angell D.K., Ogletree D.F., Ashby P.D., Toma F.M., Neaton J.B., Sharp I.D., Weber-Bargioni A. // Nat. Energy. 2016. Vol. 1. P. 16093. doi 10.1038/nenergy.2016.93.
- Drisdell W.S., Leppert L., Sutter-Fella C.M., Liang Y., Li Y., Ngo Q.P., Wan L.F., Gul S., Kroll T., Sokaras D., Javey A., Yano J., Neaton J.B., Toma F.M., Prendergast D., Sharp I.D. // ACS Energy Lett. 2017. Vol. 2. N 5. P. 1183. doi 10.1021/acseenergylett.7b00182.
- Wu Y., Islam A., Yang X., Qin C., Liu J., Zhang K., Penga W., Han L. // Energy Environ. Sci. 2014. Vol. 7. N 9. P. 2934. doi 10.1039/C4EE01624F.
- Manser J.S., Reid B., Kamat P.V. // J. Phys. Chem. (C). 2015. Vol. 119. N 30. P. 17065. doi 10.1021/acs.jpcc.5b05898.
- Zhang Y.-Y., Chen S., Xu P., Xiang H., Gong X.-G., Walsh A., Wei S.-H. // arXiv. Condens. Matter. 2015. arXiv:1506.01301 [cond-mat.mtrl-sci].
- Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S.I. // Nature Mater. 2014. Vol. 13. N 9. P. 897. doi 10.1038/nmat4014.
- Kawamura Y., Mashiyama H., Hasebe K. // J. Phys. Soc. Japan. 2002. Vol. 71. N 7. P. 1694. doi 10.1143/JPSJ.71.1694.
- Baikie T., Fang Y., Kadro J.M., Schreyer M., Wei F., Mhaisalkar S.G., Graetzel M., White T.J. // J. Mater. Chem. (A). 2013. Vol. 1. N 18. P. 5628. doi 10.1039/C3TA10518K.
- Черезова Л.А. Ионно-лучевые методы в оптической технологии. СПб: СПбГУ ИТМО, 2007. С. 126.
- Horváth O., Mikó I. // J. Photochem. Photobiol. (A). 1998. Vol. 114. N 2. P. 95. doi 10.1016/S1010-6030(98)00214-7.
- Barbieri L., Ferrari A.M., Lancellotti I., Leonelli C., Rincón J.M., Romero M. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. N 10. P. 2515. doi 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01584.x.
- González-Carrero S., Galian R.E., Pérez-Prieto J. // Part. Part. Syst. Character. 2015. Vol. 32. N 7. P. 709. doi 10.1002/ppsc.201400214.
- Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. Berlin: Springer, 2011. 954 p.
- Qiu J., Qiu Y., Yan K., Zhong M., Mu C., Yana H., Yang S. // Nanoscale. 2013. Vol. 5. P. 3245. doi 10.1039/C3NR00218G.