

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54.31+544.527.5

КАТИОННОЕ ДОПИРОВАНИЕ СЛОЖНОГО ОКСИДА СО СТРУКТУРОЙ
ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В СОЛНЕЧНОЙ ФОТОВОЛЬТАИКЕ

© 2022 г. А. Б. Никольская^a, С. С. Козлов^a, О. К. Карягина^a, О. В. Алексеева^a,
О. В. Альмяшева^{b, c}, Д. Д. Аверкиев^b, П. В. Кожуховская^b, О. И. Шевалеевский^{a, *}

^aИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина),
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

^cФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: shevale2006@yahoo.com

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.

После доработки 04.02.2022 г.

Принята к публикации 07.02.2022 г.

С использованием метода глицин-нитратного горения синтезированы нанопорошки сложных оксидов со структурой двойного перовскита $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.4$). На основе полученных материалов изготовлены тонкие наноструктурированные слои, которые были исследованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и оптической спектроскопии в УФ и видимой областях. Показано, что внедрение ионов Fe^{3+} в кристаллическую структуру $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ в малой концентрации ($x = 0.2$) приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Для определения фоточувствительности тонких слоев $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ на их основе сформированы диоды Шоттки и исследованы их фотовольтаические характеристики в темноте и в стандартных условиях освещения AM1.5G. Установлено, что катионное допирование ионами Fe^{3+} в низкой концентрации повышает фоточувствительность тонкого слоя $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ на ~7%. Представленные результаты открывают новые возможности для использования неорганических перовскитных материалов для солнечной фотовольтаики.

Ключевые слова: фоточувствительность, солнечная фотовольтаика, перовскитные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X22060174

ВВЕДЕНИЕ

В последнее годы в области солнечной фотовольтаики проводятся многочисленные исследования, направленные на разработку и совершенствование перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) [1, 2]. В традиционных ПСЭ в качестве светочувствительного фотоактивного слоя используются тонкие слои органо-неорганических гибридных материалов с перовскитоподобной структурой и общей формулой ABX_3 ($A = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$, $B = \text{Pb}^{2+}$, Sn^{2+} , $X = \text{I}^-$, Br^- , Cl^-), которые наносятся на поверхность фотоэлектрода, выполненного на основе широкозонного полупроводника [3–5]. В настоящее время эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую (КПД) в лабораторных образцах ПСЭ в условиях стандартного освещения AM1.5G (1000 Вт/м²) составляет более 26% [6, 7] и приближается к КПД традиционных солнечных

элементов на основе кристаллического кремния. Основная проблема данного вида ПСЭ заключается в низкой стабильности их фотоэлектрических характеристик, что обусловлено быстрой деградацией перовскитного материала в условиях высокой влажности, на открытом воздухе и при перепадах температуры окружающей среды [8, 9]. Другим сдерживающим фактором широкого применения традиционных ПСЭ является применения в высокоэффективных ПСЭ перовскитных соединений, содержащих токсичные иона свинца Pb^{2+} [10, 11]. В связи с этим в настоящее время идет активный поиск новых видов перовскитных материалов на основе неорганических соединений, включая сложные оксиды, которые должны быть безопасными для окружающей среды и обладать высокой долговременной стабильностью с целью их использования в солнечной фотовольтаике.

Недавно показано, что в качестве фоточувствительного слоя в ПСЭ могут использоваться двойные перовскиты вида $A_2B'VO_6$ (A – ионы щелочноземельных или редкоземельных элементов, B'/B'' – ионы переходных металлов) [12, 13]. Например, такие неорганические соединения, как Ln_2NiMnO_6 , где $Ln = La, Eu, Dy$ или Lu , характеризуются узкой шириной запрещенной зоны и большим временем жизни носителей заряда. В отличие от органо-неорганических перовскитов данные соединения обладают высокой стабильностью и не деградируют при постоянном освещении и на открытом воздухе [14]. Соединение La_2NiMnO_6 (LNMO) привлекает к себе больше внимания, так как для его получения используются простые методы синтеза, как отмечается в работе [15]. На сегодняшний день в мире имеется ограниченное число работ по конструированию и исследованию ПСЭ на основе LNMO, и полученные в них величины КПД в условиях стандартного освещения AM1.5G не превышают 1% [14]. Для лучшей адаптации материала на основе LNMO к требованиям, обеспечивающим эффективное использование в ПСЭ, может быть применено катионное допирование, что позволяет изменять параметры кристаллической решетки, варьировать величину ширины запрещенной зоны и, как следствие, улучшать транспортные характеристики соединения [16, 17]. Показано, что введение ионов различной природы в B' -позицию решетки LNMO может значительно улучшить электронные свойства этого материала и повысить в нем концентрацию носителей заряда [18].

В настоящей работе методом глицин-нитратного горения синтезированы наночастицы двойных перовскитов $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ ($x = 0, 0.2, 0.4$). Структура и свойства полученных материалов исследованы методами рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Проведены измерения оптических и фотофизических характеристик синтезированных соединений. Полученные результаты демонстрируют новый подход к технологии разработки и использования материалов со структурой двойного перовскита в солнечной фотовольтаике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошки $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) были синтезированы методом глицин-нитратного горения из соответствующих солей согласно методике, описанной в [19]. Для получения прекурсора к смеси водных растворов нитрата лантана(III) ($La_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, х. ч., ТУ 6-09-4676-83), нитрата никеля(II) ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ч. д. а., ГОСТ 4055-78), нитрата железа(III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ч., ГОСТ

4111-74) и сульфата марганца(II) ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$, ч. д. а., ГОСТ 435-76), взятых в эквимольных количествах, добавляли глицин (H_2NCH_2COOH , х. ч., ГОСТ 5860-75) в количестве, обеспечивающем заданное соотношение количества глицина к количеству нитрат-ионов (G/N). В настоящей работе процесс горения был реализован при соотношении $G/N = 0.55$. Полученный раствор нагревали до полного испарения воды и последующего самовоспламенения.

Для получения паст нанопорошки смешивали с уксусной кислотой, терпинеолом, этилцеллюлозой и этанолом согласно способу, указанному в [20]. После ультразвуковой обработки методом скрин-принтинга пасты наносили на поверхность проводящих стеклянных подложек (FTO conductive glass, Solaronix, 2×2 см²) с последующим отжигом при 500°C в течение 1 ч [21]. Полученные тонкие слои на основе $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ толщиной ~1 мкм использовали для конструирования диодов Шоттки. Для формирования токопроводящего контакта диода Шоттки на поверхность тонких слоев $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ методом термического напыления наносили полупрозрачный слой золота (Au) толщиной 50 нм.

Структурные характеристики порошков соединений $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ и тонких слоев на их основе определяли по данным РСА. Дифрактограммы снимали на порошковом дифрактометре ДРОН-3 (Буревестник, Россия) при комнатной температуре в монохроматизированном CuK_{α} -излучении ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Размер кристаллитов рассчитывали по профилю линий рентгеновской дифракции с использованием программного комплекса SmartLab Studio II.

Элементный состав порошков определяли методом РФЛА на приборе Spectroscan GF-2 и РСМА с использованием сканирующего электронного микроскопа (Vega3 Tescan) с энергодисперсионным анализатором EDAX.

Морфологию поверхности перовскитных слоев изучали методом СЭМ с помощью микроскопа Hitachi SU8000 (Япония). Оптические характеристики тонких слоев $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ исследовали в диапазоне 300–1400 нм на UV-vis спектрофотометре Shimadzu UV-3600 (Япония) с использованием интегрирующей сферы ISR-3100. Измерения фотоэлектрических характеристик сконструированных диодов Шоттки проводили как в темноте, так и в стандартных условиях освещения AM1.5G (1000 Вт/м²) с использованием имитатора солнечного излучения Abet Technologies Solar Simulator (США) с ксеноновой лампой. Вольтамперные характеристики записывали на измерительной системе Keithley 4200-SCS (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.4$), на основании анализа которых можно заключить, что метод глицин-нитратного горения позволяет синтезировать соединения заданного фазового состава. Представленные на рис. 1 дифрактограммы, по данным работы [22], свидетельствуют о наличии в образце фазы на основе $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ моноклинной модификации (пр. гр. $P2_1/n$). Также на дифрактограммах фиксируются малоинтенсивные рефлексы, которые можно отнести к следовым количествам La_2NiO_4 .

Химический состав образцов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.4$), определенный методами РСМА и РФЛА, приведен в табл. 1. Согласно представленным данным, соотношение La : Ni : Fe : Mn соответствует заданному при синтезе в пределах погрешности использованного метода анализа. Также в табл. 1 представлены результаты оценки среднего размера кристаллитов полученных образцов, который составляет около 20 нм.

Для измерения оптических характеристик и фоточувствительности тонких пленок на основе двойных перовскитных оксидов порошки на основе $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) смешивали с органическими материалами для получения густых паст, которые наносили тонкими слоями на проводящие стеклянные подложки с последующим отжигом при температуре 500°C для удаления органических компонентов. На рис. 2 представлены снимки СЭМ поверхности полученных таким образом образцов, на которых хорошо просматривается пористая структура слоев. Можно заметить, что структура тонкого слоя на основе недопированного LNMO характеризуется большим количеством макропор (рис. 2а), однако их число заметно снижается при допировании образцов ионами железа (рис. 2б). Таким образом, образец $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{MnO}_6$ характеризуется более однородной и плотной микроструктурой, что может являться существенным фактором для повышения эффективности ПСЭ при использовании этого материала в качестве светопоглощающего

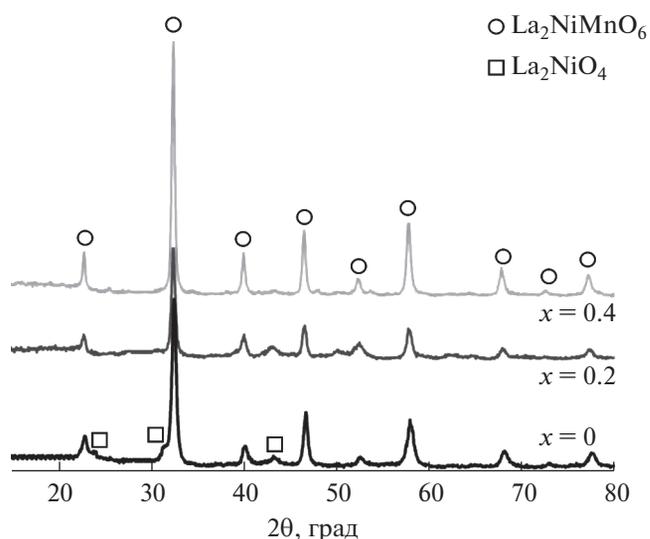


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.4$), полученных методом глицин-нитратного горения.

слоя. В случае более высоких концентраций допирования ионами железа ($x = 0.4$), напротив, структура тонкого слоя ухудшается, и в образце $\text{La}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{MnO}_6$ наблюдается высокая агломерация частиц с формированием кластеров большого размера (рис. 2в), что может рассматриваться как негативный фактор для использования в конструкции ПСЭ.

Уменьшение размера пор и увеличение степени однородности тонкого слоя LNMO при допировании ионами железа можно объяснить процессом частичного упорядочения катионов В' и В'' в кристаллической решетке искомого материала. Катионная подрешетка соединения $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ разупорядочена, а Ni и Mn являются переменновалентными катионами и могут находиться в перовските частично в двух- и трехвалентном состоянии (Ni) и в трех- и четырехвалентном состоянии (Mn). Появление ионов Fe^{3+} в соединении в малой концентрации, вероятно, приводит к стабилиза-

Таблица 1. Химический состав и средний размер кристаллитов порошков на основе $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.4$)

x	Метод	Химический состав, мол. %				Средний размер кристаллитов, нм
		La	Ni	Fe	Mn	
0	РСМА	52.5	25.6	0.0	21.9	18 ± 1
0.2	РСМА	46.7	25.4	6.6	21.3	20 ± 1
	РФЛА	50.9	22.2	5.7	21.2	
0.4	РСМА	48.2	15.7	12.1	24.0	20 ± 1
	РФЛА	47.8	15.5	11.4	25.3	

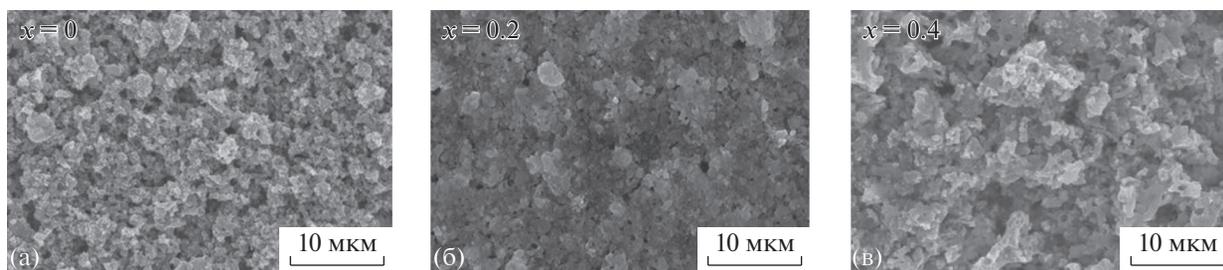


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности тонких слоев $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$. а – $x = 0$, б – $x = 0.2$, в – $x = 0.4$.

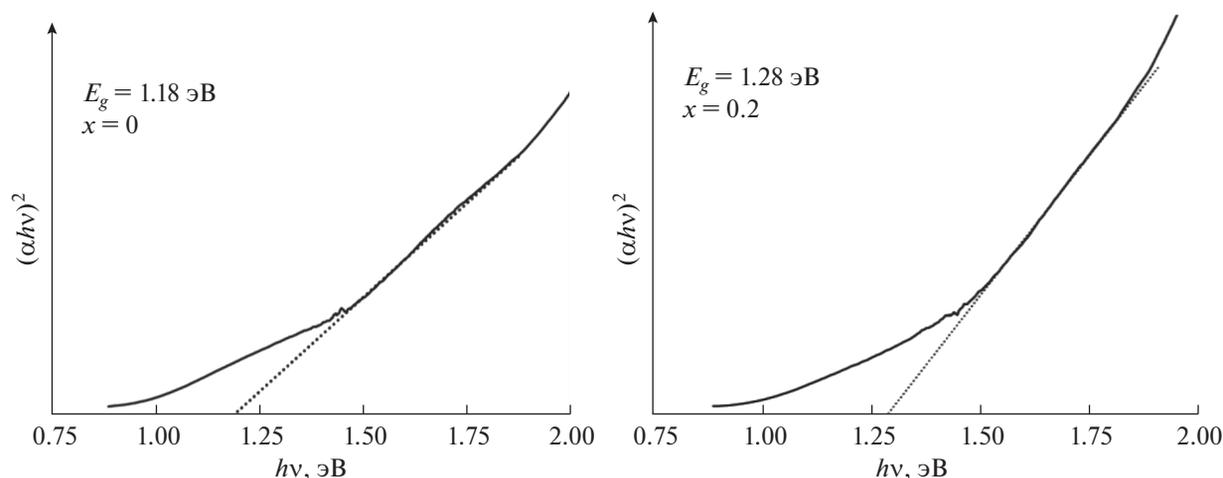


Рис. 3. Кривые Тауца для тонких слоев $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$.

ции ионов Ni^{2+} и Mn^{4+} в кристаллической решетке перовскита $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{MnO}_6$ [23].

Численные значения оптической запрещенной зоны E_g для полученных наноструктурированных слоев соединений вида $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ были получены на основе анализа данных по диффузному отражению для UV-vis спектра оптического поглощения и вычислены для прямых переходов графической экстраполяцией линейных участков зависимостей $(\alpha h\nu)^2$, где α – коэффициент оптического поглощения, от энергии фотона (рис. 3) [24]. Величины E_g для недопированного и допированного в малой концентрации ($x = 0.2$) соединения LNMO составили 1.18 и 1.28 эВ соответственно. Следует отметить, что полученное экспериментальное значение ширины запрещенной зоны для допированного образца близко по величине к оптимальному значению $E_g = 1.34$ эВ, при котором, согласно пределу эффективности Шокли–Квисера, достигается максимум эффективности солнечного элемента с одним p – n –переходом [25]. Кроме того, полученное значение показывает, что соединение $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{MnO}_6$ может поглощать большую часть солнечного спектра по сравнению с используемым в тради-

ционных ПСЭ органо-неорганическим соединением $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.5$ – 1.6 эВ [26]. Таким образом, допирование ионами Fe^{3+} в малой концентрации сложного оксида со структурой двойного перовскита вида LNMO позволяет оптимизировать структурные и оптические параметры тонких слоев на его основе для применения в солнечной фотовольтаике.

Синтезированные тонкие наноструктурированные слои $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ использовали для формирования светопоглощающих устройств на основе диода Шоттки. Схема сконструированного диода Шоттки на проводящей стеклянной подложке со структурой стекло/FTO/ $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ /Au приведена на рис. 4а. Исследование вольт-амперных характеристик устройства (рис. 4б) в темноте и при стандартном освещении (1000 Вт/м^2 , AM1.5G) продемонстрировало выпрямляющее поведение с диодной характеристикой. Показано, что диодный ток I (А) значительно усиливается при освещении, и его значение оказывается больше в допированном Fe^{3+} образце. Величины фоточувствительности диодного устройства, которое вычисляли как соотношение $I_{\text{свет}}/I_{\text{темнота}}$, составили 1.23 и 1.31 при напряжении 1 В для

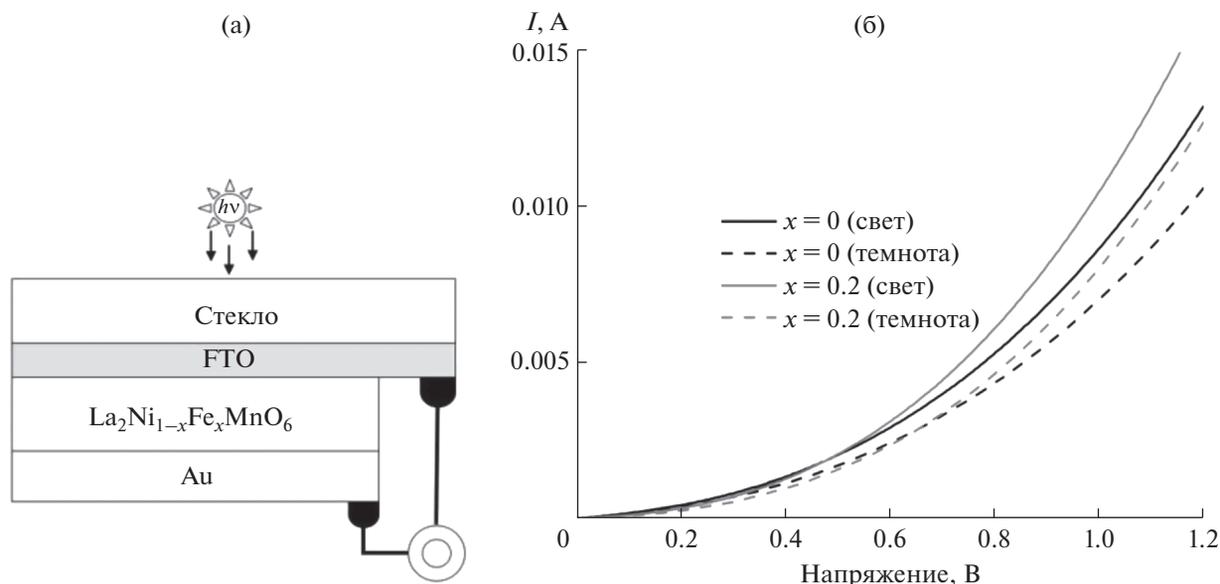


Рис. 4. Схема диодов Шоттки на основе тонких слоев $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ (а), и вольт-амперные характеристики, полученные для них в темноте и на свету (б).

недопированного и допированного образцов LNMO соответственно. Таким образом, катионное допирование LNMO ионами Fe^{3+} в малых концентрациях позволяет не только улучшить структурные и оптические свойства тонких слоев на его основе, но и повысить фоточувствительность диода Шоттки на $\sim 7\%$.

Суммируя полученные результаты, можно утверждать, что катионное допирование сложных оксидов со структурой двойного перовскита в В'-позиции оказывает влияние как на размеры синтезируемых частиц на основе данного соединения, так и на его структурные характеристики. На основании оптоэлектронных параметров можно утверждать, что допирование $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ ионами Fe^{3+} в низких концентрациях приводит к оптимизации оптических и фотоэлектрических параметров фоточувствительных слоев, что позволяет использовать соединение $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{MnO}_6$ в качестве нового перспективного материала для применения в солнечной фотовольтаике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода глицин-нитратного горения синтезированы нанопорошки недопированного и допированного ионами железа соединений $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.4$). Результаты оптических измерений показали, что для образца $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ ($x = 0.2$) ширина запрещенной зоны составляет $E_g = 1.3$ эВ, это значение является оптимальным для светопоглощающих материалов, используемых в солнечной фотовольтаике. Фоточувствительность тонких наноструктури-

рованных слоев на основе $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{MnO}_6$ увеличивается на 7% по сравнению с недопированным соединением $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. Таким образом, в работе исследованы оптические и фотоэлектрические свойства синтезированного сложного оксида со структурой двойного перовскита на основе $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. Установлено, что катионное допирование ионами железа в низкой концентрации позволяет значительно улучшить оптоэлектронные характеристики соединения для его использования в качестве нового перспективного материала для солнечной фотовольтаики.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-69-47124).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shubbak M.H. // Renew. Sustain. Energ. Rev. 2019. V. 115. P. 109383. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109383>

2. *Green M.* // *Progr. Energ.* 2019. V. 1. № 1. P. 013001. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/ab0fa8>
3. *Lu H., Krishna A., Zakeeruddin S.M. et al.* // *iScience.* 2020. V. 23. P. 101359. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101359>
4. *Tejeda A., Choy W.C.H., Deleporte E. et al.* // *J. Phys. Appl. Phys.* 2020. V. 53. P. 070201. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab59b2>
5. *Ansari M.I.H., Qurashi A., Nazeeruddin M.K.* // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2018. V. 35. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002>
6. *Green M.A., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J. et al.* // *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2021. V. 29. P. 657. <https://doi.org/10.1002/pip.3444>
7. *Park N.G.* // *Adv. Energ. Mater.* 2020. V. 10. P. 1903106. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903106>
8. *Bisquert J., Juarez-Perez E.J.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. P. 5889. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b00613>
9. *Wang H.-Q., Wang S., Chen L. et al.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2021. V. 230. P. 111278. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111278>
10. *Schileo G., Grancini G.* // *J. Mater. Chem. C.* 2021. V. 9. P. 67. <https://doi.org/10.1039/D0TC04552G>
11. *Su P., Liu Y., Zhang J. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. V. 11. P. 2812. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00503>
12. *Yin W.-J., Weng B., Ge J. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 442. <https://doi.org/10.1039/C8EE01574K>
13. *Lan C., Zhao S., Xu T. et al.* // *J. Alloys. Compd.* 2016. V. 655. P. 208. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.187>
14. *Sheikh M.S., Ghosh D., Dutta A. et al.* // *Mater. Sci. Eng. B.* 2017. V. 226. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.08.027>
15. *Kumar M., Raj A., Kumar A. et al.* // *Opt. Mater.* 2021. V. 111. P. 110565. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110565>
16. *Xu X., Zhong Y., Shao Z.* // *Trends Chem.* 2019. V. 1. P. 410. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.05.006>
17. *Afroze S., Karim A.H., Cheok Q. et al.* // *Front. Energ.* 2019. V. 13. P. 770. <https://doi.org/10.1007/s11708-019-0651-x>
18. *Shi J., Gan H., Wang C. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. P. 6516. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.025>
19. *Popkov V.I., Almjasheva O.V., Semenova A.S. et al.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. V. 28. P. 7163. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6676-1>
20. *Nikolskaia A., Vildanova M., Kozlov S. et al.* // *Sustainability.* 2020. V. 12. P. 788. <https://doi.org/10.3390/su12030788>
21. *Ito S., Chen P., Comte P. et al.* // *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2007. V. 15. P. 603. <https://doi.org/10.1002/pip.768>
22. *Bull C.L., Gleeson D., Knight K.S.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. V. 15. № 29. P. 4927. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/29/304>
23. *Hossain A., Atique Ullah A.K.M., Guin P.S. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2020. V. 93. P. 479. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05054-8>
24. *Tauc J., Grigorovici R., Vanacu A.* // *Phys. Status Solidi.* 1966. V. 15. P. 627. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
25. *Park N.-G., Segawa H.* // *ACS Photonics.* 2018. V. 5. P. 2970. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b00124>
26. *Yang Z., Rajagopal A., Jen A.K.Y.* // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. P. 1704418. <https://doi.org/10.1002/adma.201704418>