

## ПЛЕНКИ ПЕРОВСКИТА БРОМИДА МЕТИЛАММОНИЯ-СВИНЦА ДЛЯ ФОТОННЫХ МЕТАПОВЕРХНОСТЕЙ

© 2024 г. Г. А. Юрасик<sup>1,\*</sup>, И. В. Касьянова<sup>1</sup>, В. В. Артемов<sup>1</sup>, А. А. Ежов<sup>1,2</sup>,  
И. С. Павлов<sup>1</sup>, А. А. Антонов<sup>1</sup>, G. Long<sup>3</sup>, М. В. Горкунов<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники  
НИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

<sup>3</sup>School of Materials Science and Engineering, National Institute for Advanced Materials, Nankai University, Tianjin, China

<sup>4</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

\*E-mail: yurasik.georgy@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

После доработки 29.12.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2024 г.

Поликристаллические пленки органо-неорганических перовскитных полупроводников перспективны в качестве основы для создания функциональных оптических метаповерхностей. Требования к их структурному совершенству, однородности толщины и отсутствию дефектов намного более строги, чем к перовскитным пленкам для фотовольтаики. Изложены результаты поиска оптимальных условий одностадийного синтеза пленок бромидом метиламмония-свинца методом центрифугирования, описано успешное изготовление на их основе субволновых оптических решеток путем обработки сфокусированным ионным пучком. Измеренные спектры пропускания света решетками продемонстрировали их отличное оптическое качество и подтвердили возможность создания полупроводниковых фотонных метаповерхностей с субмикрометровой периодичностью и высокодобротными диэлектрическими резонансами.

DOI: 10.31857/S0023476124030119, EDN: XOIZFD

### ВВЕДЕНИЕ

Гибридные органо-неорганические перовскитные полупроводники, такие как галогениды метиламмония-свинца, привлекают большое внимание исследователей во всем мире прежде всего как перспективные фотовольтаические материалы для солнечной энергетики нового поколения вследствие уникального сочетания ярко выраженных оптоэлектронных свойств пленок, эффективно конвертирующих световую энергию в электрическую [1], с простотой их приготовления. Очень перспективны для таких целей перовскитные йодиды металлов, поглощающие свет во всем видимом диапазоне. В последние годы активно исследуют и другие галогениды (бромиды и хлориды), край полосы поглощения которых приходится на видимый диапазон, что позволяет осуществлять разнообразные оптические процессы с участием

полупроводниковых поляритонов в удобных для наблюдения синей (хлориды) и зеленой (бромиды) областях видимого диапазона [2]. Структурирование пленок таких материалов на субмикрометровых масштабах позволяет создавать оптические метаповерхности, выполняющие функции плоских ультракомпактных источников, детекторов и всевозможных преобразователей видимого света [3].

Необходимым условием для экспериментальной реализации метаповерхностей на основе органо-неорганических перовскитных полупроводников является возможность получения пленок хорошего структурного и оптического качества. В целом процесс приготовления пленок сравнительно прост, так как их кристаллизация из растворов прекурсоров происходит в комнатных условиях. Инертная атмосфера необходима лишь для большей воспроизводимости. Наиболее

распространена методика осаждения пленок на вращающейся подложке из раствора с использованием антирастворителя (“одностадийный метод центрифугирования”) [4], которая позволяет быстро получить поликристаллические пленки, состоящие из зерен субмикронного или микронного размера [5]. Неравномерность толщины, щели и дефекты на границах крупных зерен не приводят к существенным негативным последствиям в случае простейших применений таких пленок в фотовольтаике. Однако для использования в качестве основы метаповерхностей, сформированных регулярным образом на субмикронных масштабах, необходимо намного большее структурное совершенство, а требования к однородности толщины, ориентации зерен и отсутствию выраженных границ между ними становятся критическими. В настоящей работе изложены результаты поиска оптимального метода получения на прозрачных подложках поликристаллических пленок перовскитного полупроводника бромида метиламмония-свинца ( $\text{MAPbBr}_3$ ) заданной толщины (200–300 нм) и хорошего оптического качества. Для определения пригодности использования пленок в качестве основы метаповерхностей в них были сформированы субволновые решетки – периодические массивные полос – путем травления щелей сфокусированным ионным пучком. Хорошее совпадение измеренных спектров пропускания поляризованного света изготовленными структурами со спектрами, предсказанными численным моделированием, продемонстрировало, что пленки могут служить отличной основой для создания разнообразных фотонных структур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

**Приготовление растворов.** При приготовлении раствора прекурсоров  $\text{MAPbBr}_3$  и формировании пленок использовали методику [6]: раствор бромида метиламмония ( $\text{MABr}$ ) и бромида свинца(II) ( $\text{PbBr}_2$ ) в диметилформамиде (ДМФА) готовили в равных молярных концентрациях (1.2 М). Для этого навески 246 мг  $\text{MABr}$  и 805 мг  $\text{PbBr}_2$  отжигали в вакуумном шкафу при  $t = 75^\circ\text{C}$  в течение 1 ч (потеря массы не превышала 1%), затем растворяли в 1.83 мл ДМФА. Раствор помещали в аргоновый бокс (концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере менее  $0.1 \text{ млн}^{-1}$ ), перемешивали при комнатной температуре в течение ночи, в день нанесения отфильтровывали (фильтр 0.2 мкм PTFE), выдерживали при  $t = 100^\circ\text{C}$  в течение 1 ч и охлаждали до комнатной температуры при перемешивании. Полимеры, предназначенные для создания защитной пленки, растворяли в толуоле в концентрации 0.1–1 мас. %, после чего растворы фильтровали аналогично раствору прекурсоров.

**Подготовка подложек.** Для нанесения пленок  $\text{MAPbBr}_3$  использовали подложки размером  $15 \times 25 \text{ мм}$  из дисплейного стекла толщиной 1.1 мм, покрытые сплошным прозрачным слоем проводящего оксида индия-олова (ITO – indium tin oxide) толщиной 150–170 нм. Поверхность подложек обрабатывали следующим образом: тип 1 (ультразвуковая очистка) – последовательная обработка в ультразвуковой ванне в течение 20 мин раствором поверхностно-активного вещества (детергент Fairy/тридистиллированная вода), ацетоном, изопропанолом, деионизированной водой трижды с заменой воды, деионизированной водой с последующей сушкой в потоке аргона; тип 2 (плазменная очистка) – обработка абразивным порошком с этанолом, промывка этанолом на центрифуге, обработка воздушной плазмой в течение 15 мин в день нанесения, использовали две плазменные установки с различными параметрами генератора: мощность 100 Вт и частота 13.5 МГц, мощность 660 Вт и частота 40 МГц; тип 3 (модификация поверхности) – поверхность подложек обрабатывали плазменной очисткой на первой установке, после чего на ней формировалась тонкая пленка полиимида – 1%-ный раствор полиамидной кислоты в ДМФА наносили на центрифуге при скорости вращения 2000 об./мин, затем пленку отжигали в течение 1 ч при  $200^\circ\text{C}$  для имидизации.

**Изготовление пленок  $\text{MAPbBr}_3$ .** Пленки наносили в аргоновом перчаточном боксе с системой газоочистки СПЕКС ГБ 03М (“Спектроскопические системы”, Россия) на центрифуге со скоростью вращения, контролируемой в диапазоне 2200–5500 об./мин. На центр вращающейся с заданной скоростью подложки наносили 50 мкл раствора прекурсора, затем через время  $\tau = 2–10 \text{ с}$  наносили 500 мкл толуола УФ ОСЧ (“Экос-1”), вращение подложки останавливали через 1 мин. Для повышения стабильности пленки в ходе дальнейших исследований в атмосфере ее поверхность покрывали защитной пленкой полиметилметакрилата (ПММА), нанося его из 0.5%-ного раствора в толуоле на вращающийся при скорости 2000 об./мин образец. Нанесение проводили при  $22^\circ\text{C}$ , если не оговорено другое.

Монокристаллы  $\text{MAPbBr}_3$ , использовавшиеся для сравнения в рентгенофазовом анализе (РФА), были выращены по методике [7] путем медленного нагрева до  $80^\circ\text{C}$  раствора прекурсора в стеклянной вials объемом 8 мл.

**Характеризация пленок  $\text{MAPbBr}_3$ .** Визуально оптическое качество оценивали под микроскопом Olympus CX31PF-5 (объектив 10×, числовая апертура 0.25). Спектры пропускания измеряли с помощью оптоволоконного спектрометра Avantes Avaspec ULS2048, подсоединенного к микроскопу Olympus CX31PF-5 (объектив 4×, числовая апертура 0.1). Толщину пленок предварительно измеряли

с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA (NT-MDT, Россия) в контактном режиме (зонды AIST-NT серии fpC01, жесткость кантилевера 0.03 Н/м, радиус закругления иглы не более 25 нм), откалиброванного по вертикальной оси по образцу TGZ1 (NT-MDT). Более точное исследование толщин всех слоев и их дефектности проводили в двухлучевом растровом электронно-ионном микроскопе (РЭМ) FEI Scios и просвечивающем растровом электронном микроскопе (ПРЭМ) Osiris (Thermo Fisher Scientific Scientific, США), оборудованном высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fischione, США) и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Super X (ChemSTEM, Bruker, США). Кристаллическая структура пленок и порошков монокристаллов была исследована методом РФА на дифрактометре Rigaku MiniFlex600 (Rigaku Corporation, Япония) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения (40 кВ, 15 мА,  $\text{NiK}_\beta$ -фильтр).

*Создание фотонных структур в пленках  $\text{MAPbBr}_3$ .* Для исследования возможности формирования в пленках структур с субволновой (для оптического диапазона) периодичностью их подвергали обработке сфокусированным ионным пучком на двухлучевой установке FEI Scios с использованием цифровых шаблонов в виде массивов сплошных параллельных полос. Для определения оптимального режима создавали тестовые массивы с постепенно увеличивающимся временем облучения ионами. Найденные параметры использовали для создания структур большего размера в виде квадратов со стороной 80 мкм. Во всех случаях применяли режим слабого тока ионного пучка 50 пА при ускоряющем напряжении 30 кВ и экранном увеличении 5000 крат. По окончании обработки тестовые структуры поперечно разрезали сфокусированным ионным пучком и наблюдали их сечение в РЭМ. Используя возможности микроскопа FEI Scios, изготавливали ламели для ПРЭМ как из сплошных участков образцов, так и из участков, обработанных пучком. Более детальная информация о распределении химических элементов по срезам структур была получена методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в ПРЭМ Osiris с рентгеновским анализатором SuperX.

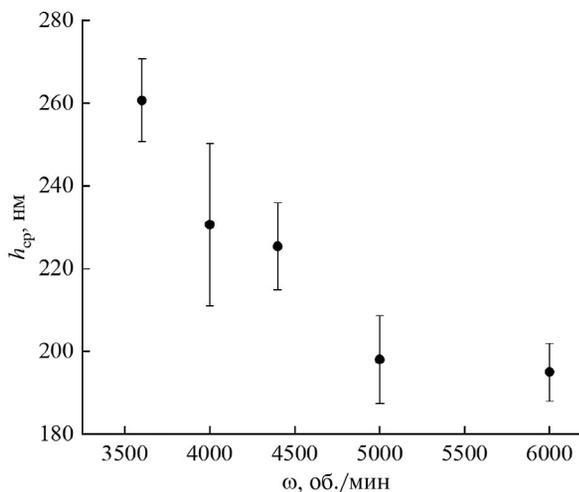
*Характеризация оптических свойств.* Измерения спектров пропускания изготовленных пленок, а также их участков, обработанных сфокусированным ионным пучком, были выполнены с помощью оптической микроскопии и микроспектроскопии. Для этого использовали модернизированные экспериментальные установки на основе оптического микроскопа широкого поля и конфокального лазерного сканирующего микроскопа. Визуализацию образцов и измерение спектров пропускания неполяризованного света осуществляли на установке, созданной на основе оптического микроскопа Olympus BX53MTRF и оптоволоконного

спектрометра Ocean Optics QE Pro. Применяли режим проходящего света с галогенной лампой в качестве источника. Использовали объектив 10× с числовой апертурой 0.25. Для регистрации изображений поверхности образца применяли ПЗС-камеру Olympus DP26 (ПЗС – прибор с зарядовой связью). Числовую апертуру освещения выбирали минимально возможной (0.04), а выбор пространственной области измерения спектра осуществляли с помощью размещенного на двухкоординатном манипуляторе торца оптического волокна спектрометра. Для уменьшения области образца, в которой измеряли спектры пропускания, перед входным торцом оптоволоконного дополнения помещали диафрагму диаметром 400 мкм. В целом оптическая установка соответствовала использованной ранее установке [8], из которой была извлечена линза Бертрана, а щелевая диафрагма заменена круговой. Для измерения спектров пропускания поляризованного света использовали установку, созданную на основе конфокального лазерного сканирующего микроскопа Olympus Fluoview FV1000, снабженного спектрометрическим детектирующим модулем и смонтированного на инвертированном моторизованном микроскопе Olympus IX81. В качестве источника света брали галогенную лампу. Применяли объектив 10× с числовой апертурой 0.4. Числовую апертуру освещения выбирали минимально возможной (0.04). Для контроля поляризации света использовали поляризатор с проволочной сеткой Moxtek UVB02A, помещенный перед конденсором микроскопа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Оптимизация условий нанесения прекурсоров.* При нанесении пленок перовскита методом центрифугирования с антирастворителем двумя принципиально важными параметрами являются скорость вращения подложки  $\omega$  и временная задержка  $\tau$  между нанесением прекурсора и антирастворителя. Скорость вращения определяет толщину жидкого слоя раствора прекурсора, от которого, в свою очередь, зависит кинетика испарения растворителя и, следовательно, оптимальная задержка между нанесением раствора прекурсора и антирастворителя. Антирастворитель подбирают таким образом, чтобы он неограниченно смешивался с растворителем (в данном случае ДМФА), но не растворял перовскит и компоненты его прекурсора. Для синтеза  $\text{MAPbBr}_3$  такими антирастворителями могут быть толуол, ксилол, анизол. В настоящей работе использовали толуол.

Зависимость толщины пленки от скорости вращения подложки приведена на рис. 1. Целевая толщина  $d \approx 200$  нм позволила определить оптимальную скорость вращения подложки  $\omega \approx 4400$  об./мин. Качество пленок и само их



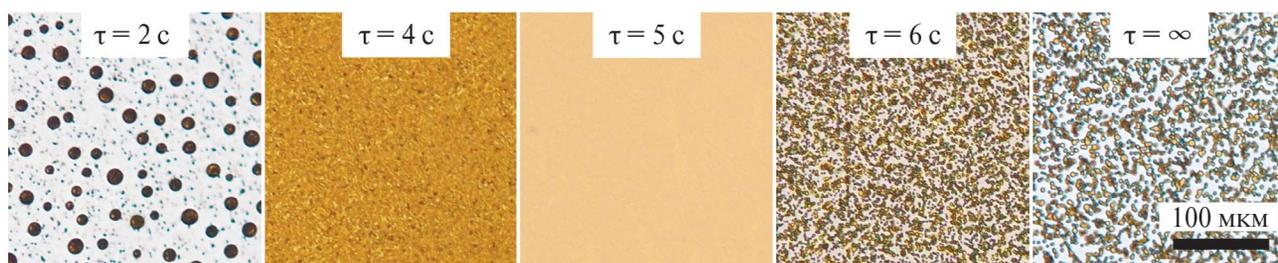
**Рис. 1.** Зависимость средней толщины пленок  $\text{MAPbBr}_3$ , полученных при оптимальных временах внесения антирастворителя, от скорости вращения стеклянной подложки.

образование сильно зависят от времени внесения антирастворителя. Отметим, что в данных условиях самостоятельная кристаллизация пленки за счет испарения растворителя начинается через 6 с после нанесения раствора на вращающуюся подложку (о начале кристаллизации позволяет судить появление ярко-оранжевой окраски покрытия при образовании перовскита из неокрашенных прекурсоров). Время  $\tau$  в отсутствие автоматизации процесса добавления антирастворителя определяется с точностью 1 с, что, с одной стороны, дает весьма ограниченный набор значений, но, с другой, позволяет исследовать каждый из возможных случаев; наиболее показательные представлены на рис. 2. Итак, при слишком раннем внесении толуола ( $\tau = 2$  с) концентрация прекурсоров в жидком слое недостаточна для образования связной пленки перовскита, и он кристаллизуется в виде частиц круглой формы. При  $\tau = 4$  с пленка уже покрывает всю поверхность подложки, но имеет дефектную структуру, состоящую из отдельных кристаллитов.

Значение  $\tau = 5$  с является оптимальным в данных условиях и позволяет получить однородную пленку оптического качества. Увеличение  $\tau$  еще на 1 с приводит к тому, что концентрация прекурсора в жидком слое приближается к критической, соответствующей началу кристаллизации перовскита в отсутствие антирастворителя. Поэтому покрытия, полученные при добавлении толуола через 6 с и без него, так похожи и представляют собой хаотичный набор частиц аналогичного вида.

Таким образом, при данной концентрации прекурсоров, скорости вращения и температуре имеется секундный диапазон значений  $\tau$ , оптимальных для получения прозрачных и однородных пленок, который в случае ручного нанесения сводится к единственному значению. Оно соответствует достижению в жидком слое максимально возможной концентрации прекурсоров без их самопроизвольной кристаллизации. Отметим, что в соответствии с изменением скорости испарения растворителя в зависимости от температуры оптимальное значение  $\tau$  увеличивается при уменьшении температуры окружающей среды (табл. 1). Качество пленок, полученных в пределах оптимальных диапазонов, существенно не различается.

*Оптимизация подготовки поверхности подложек.* При исследовании качества получившихся пленок  $\text{MAPbBr}_3$  в РЭМ было выявлено, что при подготовке поверхности методом ультразвуковой очистки с использованием растворителей и поверхностно-активных веществ между слоем ИТО и слоем перовскита образуются полости (рис. 3а), что неприемлемо для применения пленок в качестве основы для создания фотонных метаповерхностей. В этой связи были исследованы другие подходы к подготовке поверхности. Эффективность плазменной очистки зависит от характеристик плазмы: обработка плазмой относительно малой мощности не дает сколь-либо заметного изменения, увеличение мощности плазмы приводит к уменьшению количества и размера, но не полному исчезновению полостей (рис. 3б). В третьем варианте обработки на очищенной подложке была сформирована



**Рис. 2.** Оптические изображения пленок  $\text{MAPbBr}_3$ , приготовленных при скорости вращения центрифуги 4400 об./мин, температуре 22°C и различном времени внесения антирастворителя  $\tau = 2, 4, 5, 6$  с и  $\infty$  (антирастворитель не добавлялся).

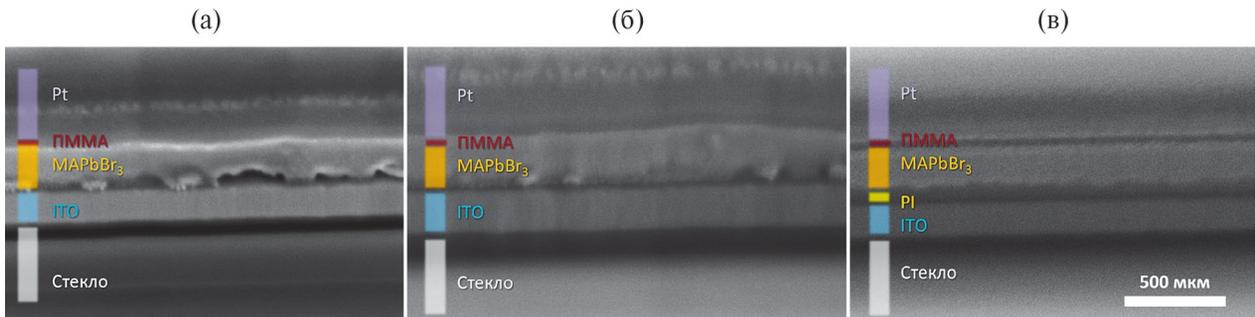
**Таблица 1.** Зависимость оптимального значения  $\tau$  от температуры в боксе при  $\omega = 4400$  об./мин

$t, ^\circ\text{C}$	17–19	22–25	27
$\tau, \text{c}$	6	5	4

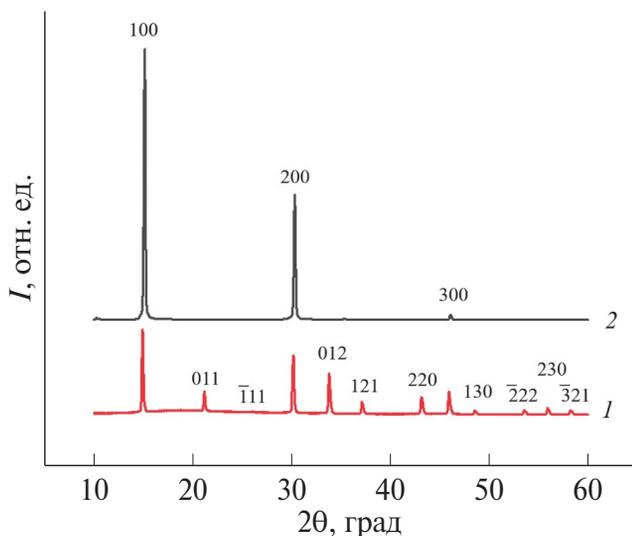
тонкая (~20 нм) пленка полиимида. Этот материал широко используется в ЖК-дисплейной технологии в качестве промежуточного покрытия дисплейных стекол с ITO-электродами для планаризации, улучшения сродства и адгезии последующих слоев [9]. Подход оказался эффективным и для слоя перовскита – его пленка плотно прилегает к слою полиимида, не образуя полостей (рис. 3в).

*Определение кристаллической структуры пленок.* Дифрактограммы полученных пленок отвечают кубическому  $\text{MAPbBr}_3$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $a = 0.585$  нм),

они совпадают с данными [10], а наблюдаемые пики соответствуют дифракции на плоскостях (100), (200) и (300). Также было проведено сравнение дифрактограмм пленки с дифрактограммами порошка, полученного перемалыванием дополнительно выращенных отдельных монокристаллов  $\text{MAPbBr}_3$ . Как видно из рис. 4, положения всех пиков на дифрактограмме пленки (кривая 2) близки к положениям аналогичных пиков на дифрактограмме порошка (кривая 1), но незначительно смещены, что связано с отклонением параметра решетки, который для порошка составляет  $a = 0.593$  нм. Помимо трех пиков, характерных для пленки, дифрактограмма порошка демонстрирует дополнительные пики, отвечающие отражениям от плоскостей кубического  $\text{MAPbBr}_3$ . Такое различие дифрактограмм однозначно свидетельствует о преимущественной ориентации кристаллитов в пленке вдоль направления [100] перпендикулярно подложке.

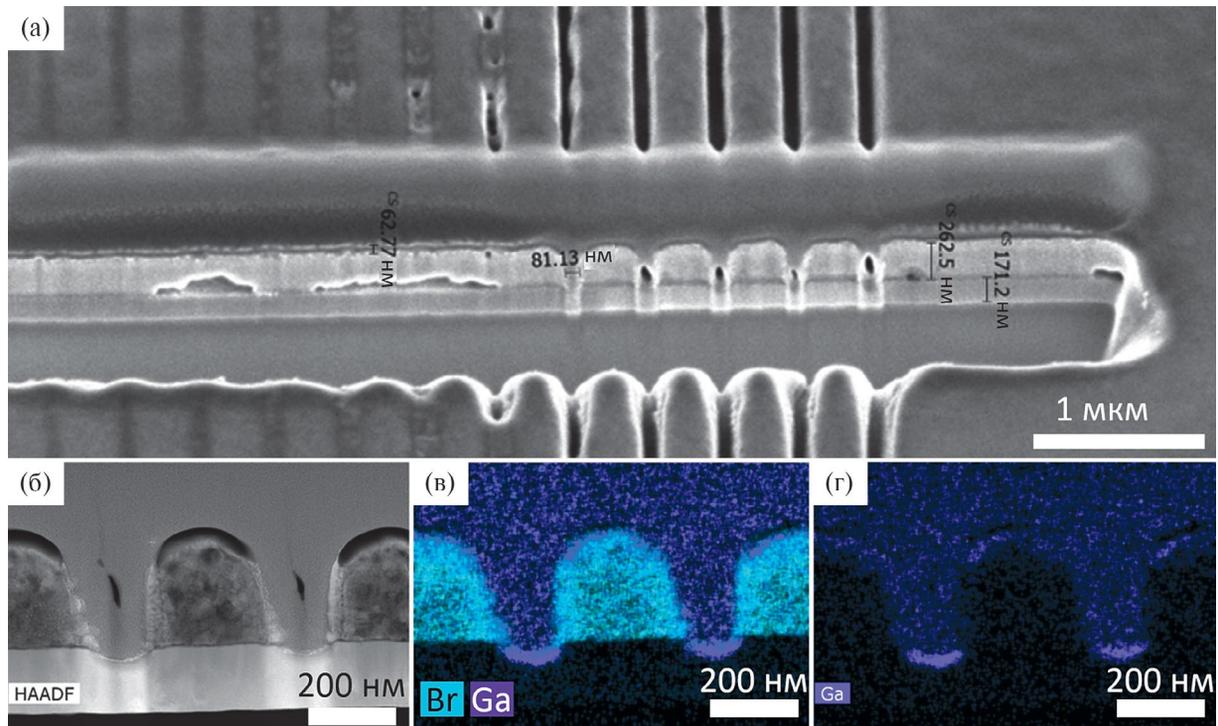


**Рис. 3.** РЭМ-изображения поперечных срезов пленок  $\text{MAPbBr}_3$ , нанесенных на стеклянную подложку со слоем ITO, очищенную ультразвуковой обработкой (а), воздушной плазмой (б), покрытую тонкой пленкой полиимида (в).

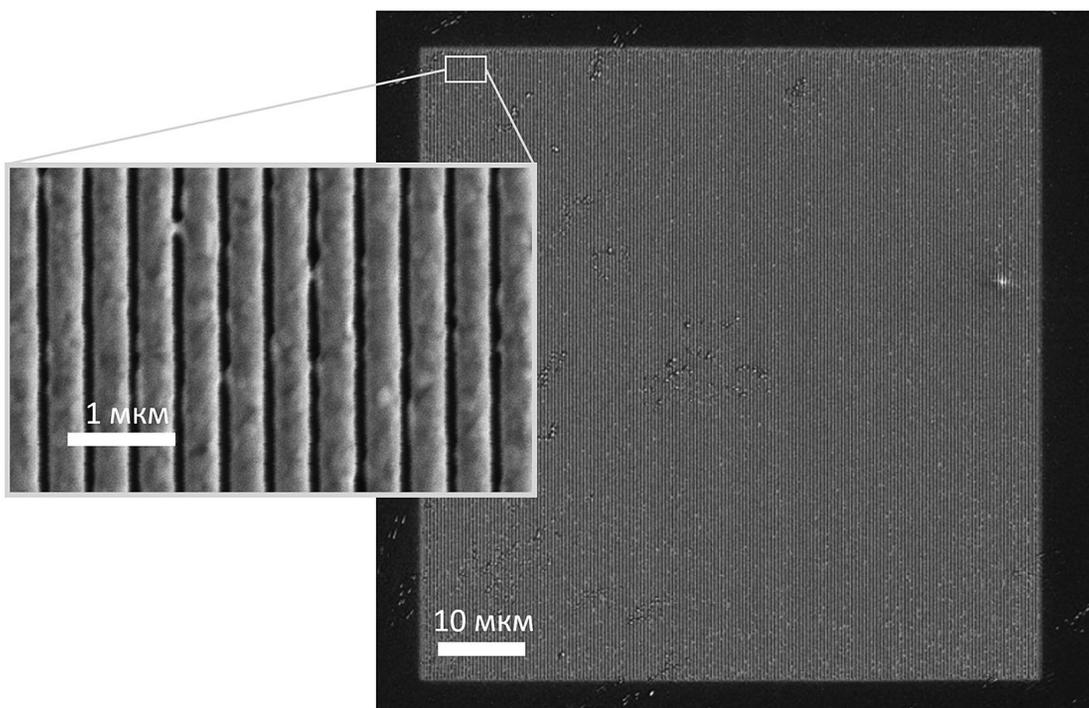


**Рис. 4.** Дифрактограммы порошка  $\text{MAPbBr}_3$  (1) и поликристаллической пленки (2).

*Создание тестовых структур.* На первом этапе для выяснения возможности литографии с помощью сфокусированного ионного пучка полученных перовскитных пленок использовали цифровые шаблоны сплошных параллельных полос с постепенно увеличивающимся временем облучения. Для повышения качества обработки был выбран режим относительно слабого тока ионного пучка 50 пА при ускоряющем напряжении 30 кВ и экранном увеличении 5000 крат. По окончании обработки такие тестовые структуры поперечно разрезали пучком и исследовали в РЭМ (рис. 5а). Было обнаружено, что при толщине пленки перовскита ~260 нм можно сформировать сквозные щели шириной ~80 нм. Даже учитывая погрешности измерения в РЭМ в таком диапазоне размеров, можно сделать вывод о необычайно высоком соотношении размеров сечения щелей. По картам распределения элементов в срезах тестовых структур, полученных в ПРЭМ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, было установлено, что загрязнение образца атомами галлия при



**Рис. 5.** Структура тестовых решеток, созданных травлением сфокусированным ионным пучком параллельных щелей с увеличивающимся временем облучения: РЭМ-изображение поперечного среза (а), темнопольное ПРЭМ-изображение среза (б), карты распределения атомов брома и галлия (в) и только галлия (г), полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.



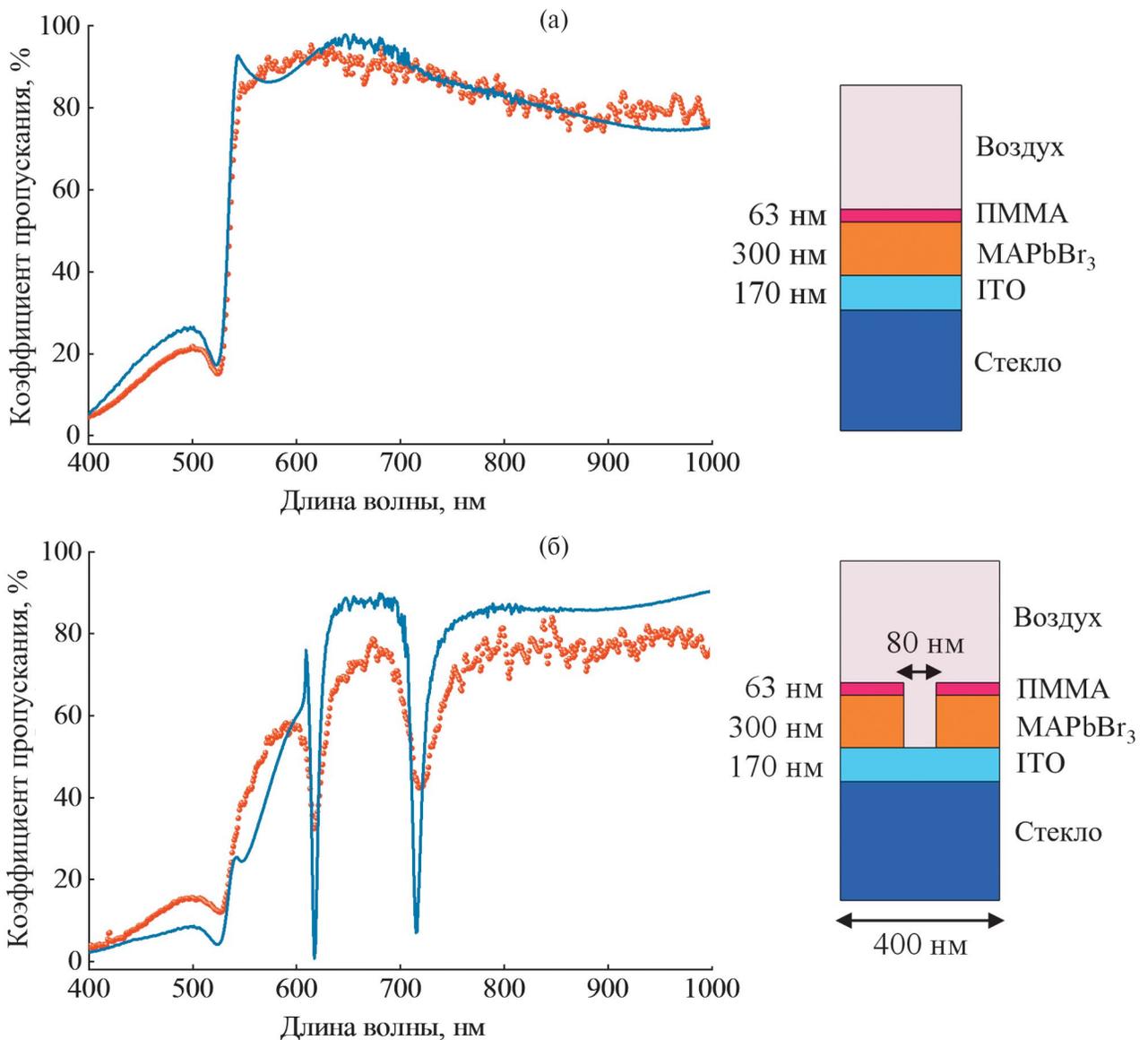
**Рис. 6.** РЭМ-изображение субволновой решетки, созданной травлением сфокусированным ионным пучком параллельных щелей в пленке  $\text{MAPbVg}_3$  с периодом 400 нм: общий вид структуры в виде квадрата со стороной 80 мкм и изображение ее фрагмента, полученное при большем увеличении (вставка).

обработке пучком происходит преимущественно на поверхности ИТО на дне щелей. На стенках щелей значительного количества галлия не обнаружено (рис. 5б–5г).

*Субволновые перовскитные решетки большей площади и их оптические свойства.* Структуры большего размера в виде квадратов со стороной 80 мкм (рис. 6), подходящие для оптической диагностики, были созданы с использованием цифровых шаблонов травления сфокусированным ионным пучком массивов параллельных полос при оптимальных параметрах работы двулучевого РЭМ. Результаты оптической диагностики необработанной части

образца и решетки приведены на рис. 7. Для сравнения на рисунке также представлены результаты численного моделирования в COMSOL Multiphysics спектров пропускания света в предположении идеального совершенства слоев и профиля щелей в них. Оптические свойства всех материалов были взяты из литературных данных: показатель преломления света в ПММА – из [11], показатель преломления и поглощения света в  $\text{MAPbBr}_3$  и ИТО – из [12, 13], показатель преломления дисплейного стекла – из [14].

Сравнение измеренного спектра пропускания света необработанной пленкой перовскитного



**Рис. 7.** Оптические свойства пленки  $\text{MAPbBr}_3$  (а) и субволновой решетки, созданной сфокусированным ионным пучком путем травления в ней параллельных щелей с периодом 400 нм (б): смоделированные (сплошные линии) и измеренные (точки) спектры пропускания света, линейно поляризованного поперек щелей. Справа приведены схемы плоской пленки и элементарной ячейки субволновой решетки соответственно.

полупроводника с результатами моделирования (рис. 7а) демонстрирует отличное совпадение оптических свойств синтезированного  $\text{MAPbBr}_3$  с литературными данными. Для изготовленных пленок характерен резкий скачок поглощения в окрестности длин волн 530–540 нм, более того, заметен специфический резкий провал пропускания вблизи длины волны 520 нм, свидетельствующий о присутствии узкой экситонной линии в спектре поглощения [15], характерной для перовскитных полупроводников даже при комнатной температуре [16].

Сопоставление результатов численного моделирования и измеренных спектров пропускания света субволновой перовскитной решеткой (рис. 7б) показывает, что обработка сфокусированным ионным пучком очень незначительно понижает уровень коэффициента пропускания света в области прозрачности перовскита. Помимо этого в оптическом эксперименте наблюдается пара узких резонансных провалов пропускания вблизи длин волн 617 и 718 нм, обусловленных возбуждением оптических собственных мод полос диэлектрической решетки. Добротность наблюдаемых резонансов составляет 53 и 23, что несколько ниже теоретически предсказываемых 85 и 72. Подобное уширение высокодобротных оптических резонансов экспериментальных метаповерхностей систематически наблюдается в случае разных типов резонансов и конструкций наноструктур (например, [17]). Это может быть вызвано различными причинами, такими как конечность размера образца, его дефектность и структурное несовершенство, а также возможным изменением оптических свойств материалов в ходе нанообработки. Последнее обстоятельство, например, оказывается критичным при обработке сфокусированным ионным пучком слоев кремния [18]. Это приводит к настолько сильному росту поглощения света в приповерхностных слоях, что ими приходится жертвовать, восстанавливая прозрачность наноструктур при отжиге с окислением [19]. Полученные результаты указывают, что подобные эффекты в перовскитном полупроводнике намного меньше выражены.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденные параметры одностадийного синтеза  $\text{MAPbBr}_3$  позволили добиться отличного структурного совершенства поликристаллических пленок заданной толщины, хорошо прилегающих к подложке. Несмотря на отсутствие прямого индуцирования тех или иных кристаллографических ориентаций зерен (как это бывает при эпитаксиальном росте), анизотропия условий формирования пленки на центрифуге приводит к статистическому упорядочению их кристаллических осей вдоль нормали к подложке. Измеренные спектры пропускания

подтвердили все ожидаемые линейные оптические свойства пленок, включая резкую границу полосы поглощения с узким экситонным пиком на крае.

Существенным преимуществом пленок  $\text{MAPbBr}_3$  для исследований оказывается их высокая устойчивость к обработке сфокусированным ионным пучком на лабораторных установках РЭМ. Измеренные оптические свойства субволновых решеток не только указали на малое изменение свойств перовскита после обработки пучком, но и подтвердили возможность создания полупроводниковых структур с высокодобротными диэлектрическими резонансами. Подобные структуры очень актуальны для современной нанофотоники [20], а их уникальные оптические свойства будут широко востребованы в оптических устройствах и приборах нового поколения.

Авторы выражают благодарность А.Е. Баранчикову (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН) и В.В. Темнову (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за ценные практические советы и помощь в освоении синтеза перовскитных полупроводников.

Исследование выполнено в рамках совместного российско-китайского проекта при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-42-00091, <https://rscf.ru/project/23-42-00091/>) и Научного фонда Китая (грант № 12261131500). Электронно-микроскопические исследования и РФА выполнены на оборудовании ЦКП КККиФ НИЦ “Курчатовский институт”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim J.Y., Lee J.-W., Jung H.S. et al. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 15. P. 7867. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00107>
2. Kovalenko M.V., Protesescu L., Bodnarchuk M.I. // *Science*. 2017. V. 358. № 6364. P. 745. <https://doi.org/10.1126/science.aam7093>
3. Berestennikov A.S., Voroshilov P.M., Makarov S.V., Kivshar Y.S. // *Appl. Phys. Rev.* 2019. V. 6. № 3. P. 031307. <https://doi.org/10.1063/1.5107449>
4. Xiao M., Huang F., Huang W. et al. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 37. P. 9898. <https://doi.org/10.1002/anie.201405334>
5. Swain B.S., Lee J. // *Physica E*. 2021. V. 126. P. 114420. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114420>
6. Long G., Adamo G., Tian J. et al. // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. № 1. P. 1551. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29253-0>
7. Saidaminov M.I., Abdelhady A.L., Murali B. et al. // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. № 1. P. 7586. <https://doi.org/10.1038/ncomms8586>

8. *Gorkunov M.V., Mamonova A.V., Kasyanova I.V. et al.* // *Nanophotonics*. 2022. V. 11. № 17. P. 3901. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0091>
9. *Stöhr J., Samant M.G., Cossy-Favre A. et al.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 6. P. 1942. <https://doi.org/10.1021/ma9711708>
10. *Shen H., Nan R., Jian Z., Li X.* // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. № 17. P. 11596. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03710-6>
11. *Beadie G., Brindza M., Flynn R.A. et al.* // *Appl. Opt.* 2015. V. 54. № 31. P. F139. <https://doi.org/10.1364/AO.54.00F139>
12. *Ishteev A., Konstantinova K., Ermolaev G. et al.* // *J. Mater. Chem. C*. 2022. V. 10. № 15. P. 5821. <https://doi.org/10.1039/D2TC00128D>
13. *König T.A.F., Ledin P.A., Kerszulis J. et al.* // *ACS Nano*. 2014. V. 8. № 6. P. 6182. <https://doi.org/10.1021/nn501601e>
14. *Rubin M.* // *Sol. En. Mater.* 1985. V. 12. № 4. P. 275. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(85\)90052-8](https://doi.org/10.1016/0165-1633(85)90052-8)
15. *Elliott R.J.* // *Phys. Rev.* 1957. V. 108. № 6. P. 1384. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1384>
16. *Ruf F., Aygüler M.F., Giesbrecht N. et al.* // *APL Mater.* 2019. V. 7. № 3. P. 031113. <https://doi.org/10.1063/1.5083792>
17. *Kühner L., Wendisch F.J., Antonov A.A. et al.* // *Light Sci. Appl.* 2023. V. 12. № 1. P. 250. <https://doi.org/10.1038/s41377-023-01295-z>
18. *Rubanov S., Munroe P.R.* // *J. Microsc.* 2004. V. 214. № 3. P. 213. <https://doi.org/10.1111/j.0022-2720.2004.01327.x>
19. *Gorkunov M.V., Rogov O.Y., Kondratov A.V. et al.* // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. № 1. P. 11623. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29977-4>
20. *Koshelev K., Kivshar Y.* // *ACS Photonics*. 2021. V. 8. № 1. P. 102. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c01315>

## POLYCRYSTALLINE METHYLAMMONIUM-LEAD BROMIDE PEROVSKITE FILMS FOR PHOTONIC METASURFACES

© 2024 G. A. Yurasik<sup>a,\*</sup>, I. V. Kasyanova<sup>a</sup>, V. V. Artemov<sup>a</sup>, A. A. Ezhov<sup>a,b</sup>, I. S. Pavlov<sup>a</sup>, A. A. Antonov<sup>a</sup>, Guankui Long<sup>c</sup>, M. V. Gorkunov<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia*

<sup>b</sup>*M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, Russia*

<sup>c</sup>*School of Materials Science and Engineering, National Institute for Advanced Materials, Nankai University, Tianjin, China*

<sup>d</sup>*National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, Russia*

\*e-mail: [yurasik.georgy@yandex.ru](mailto:yurasik.georgy@yandex.ru)

Polycrystalline films of organo-inorganic perovskite semiconductors are promising as a foundation for creating functional optical metasurfaces. The requirements for film structural perfection, thickness uniformity, and defect-free characteristics are much more stringent compared to perovskite films for photovoltaics. This work presents the results of searching for optimal conditions for one-step synthesis of lead methylammonium bromide films using centrifugation, and describes the successful fabrication of subwavelength optical gratings from these films through focused ion beam processing. The measured spectra of light transmission through the gratings demonstrated their excellent optical quality and confirmed the possibility of creating semiconductor photon metasurfaces with submicrometer periodicity and high-Q dielectric resonances.