

## Фотоиндуцированная миграция ионов в оптически резонансных перовскитных наночастицах

Д. С. Гец<sup>+1)</sup>, Е. Ю. Тигунцева<sup>+</sup>, А. С. Берестенников<sup>+</sup>, Т. Г. Ляшенко<sup>+</sup>, А. П. Пушкарёв<sup>+</sup>, С. В. Макаров<sup>+</sup>,  
А. А. Захидов<sup>+\*</sup>

<sup>+</sup>Лаборатория Гибридной Нанофотоники и Оптоэлектроники, Университет ИТМО, 197101 С.-Петербург, Россия

<sup>\*</sup>The University of Texas at Dallas, Richardson, 75080 TX, USA

Поступила в редакцию 25 апреля 2018 г.

Органо-неорганические перовскиты со смешанным анионным составом нашли широкое применение в солнечных элементах, светоизлучающих диодах и нанопотонных структурах. Отдельный интерес представляют наноразмерные источники света на основе резонансных перовскитных наночастиц. Однако, перовскиты подобного состава демонстрируют сегрегацию анионов под действием света, что приводит к обратимой динамической перестройке оптических свойств материала и спектров фотолюминесценции. В данной работе исследуется фотоиндуцированный процесс изменения оптических свойств в резонансных наночастицах гибридного перовскита со смешанным анионным составом ( $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ , где  $\text{MA} = \text{NH}_3\text{CH}_3^+$ ). Сравнение с аналогичным процессом в тонкой пленке перовскита схожего состава показало, что фотоиндуцированная миграция ионов галогенов в наночастице происходит циклическим образом, что связано с конкуренцией двух процессов – накопление ионов у границ частицы и миграция, вызванная градиентом плотности генерируемых под действием света электрон-дырочных пар. Наличие данного эффекта в резонансных наночастицах открывает возможность получения оптически перестраиваемых наноантенн.

DOI: 10.7868/S0370274X18120020

**Введение.** Поиск новых материалов для нанофотоники является ключевым фактором ее развития. В частности, начиная с 2000-х гг. развитие методов получения наноструктур из благородных металлов (главным образом, золота и серебра) привело к бурному развитию наноплазмоники [1]. Действительно, оптические резонансы, возбуждаемые в металлических наноструктурах, позволяют локализовать свет на наномасштабе, что нашло основные применения для задач детектирования сверхмалых концентраций вещества [2] и в фотокатализе [3, 4]. Следующий шаг был сделан за счет использования наночастиц на основе диэлектрических материалов с высоким показателем преломления (кремний, германий, арсенид галлия, оксиды металлов), что резко повысило эффективность генерации оптических гармоник [5, 6], а также позволило осуществлять эффективную нанотермометрию и локальный нагрев [7] за счет присутствия данным материалам улучшенным эмиссионным характеристикам и сильно выраженным резонансам Ми типа. Однако характерные эффективности преобразования оптического излучения в резонансных наноструктурах на основе неорганических материа-

лов пока остаются на уровне менее 1% [8–10] из-за сильного вклада нерадиационных потерь.

Для дальнейшего увеличения эффективности совсем недавно было предложено использовать резонансные наночастицы из органо-неорганических галлоидных перовскитов. Перовскиты – класс материалов, которому присущи высокие квантовые эффективности фотолюминесценции (ФЛ) (от 10 до 100%), а также относительно высокий показатель преломления (около 2), позволяющий возбуждать выраженные Ми резонансы в видимом диапазоне [11]. Данное семейство материалов обладает кристаллической структурой перовскита  $\text{ABX}_3$ , где А и В – катионы разных размеров, X – анион. Обычно в качестве катионов А используют метиламмоний ( $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+ = \text{MA}$ ), формамидин ( $[(\text{NH}_2)\text{CH}]^+ = \text{FA}$ ) или ионы металлов (например,  $\text{Cs}^+$  или  $\text{Rb}^+$ ). Катионом В в самых высокоэффективных устройствах, как правило, является свинец ( $\text{Pb}^+$ ). В качестве аниона X – галогена обычно используют йод ( $\text{I}^-$ ), бром ( $\text{Br}^-$ ) или хлор ( $\text{Cl}^-$ ). Перовскиты обладают рядом преимуществ, одним из которых является изменение их ширины запрещенной зоны посредством количественного изменения соотношения разных анионов. Еще одним преимуществом органо-неорганических перов-

<sup>1)</sup>e-mail: dmitry.gets@metalab.ifmo.ru

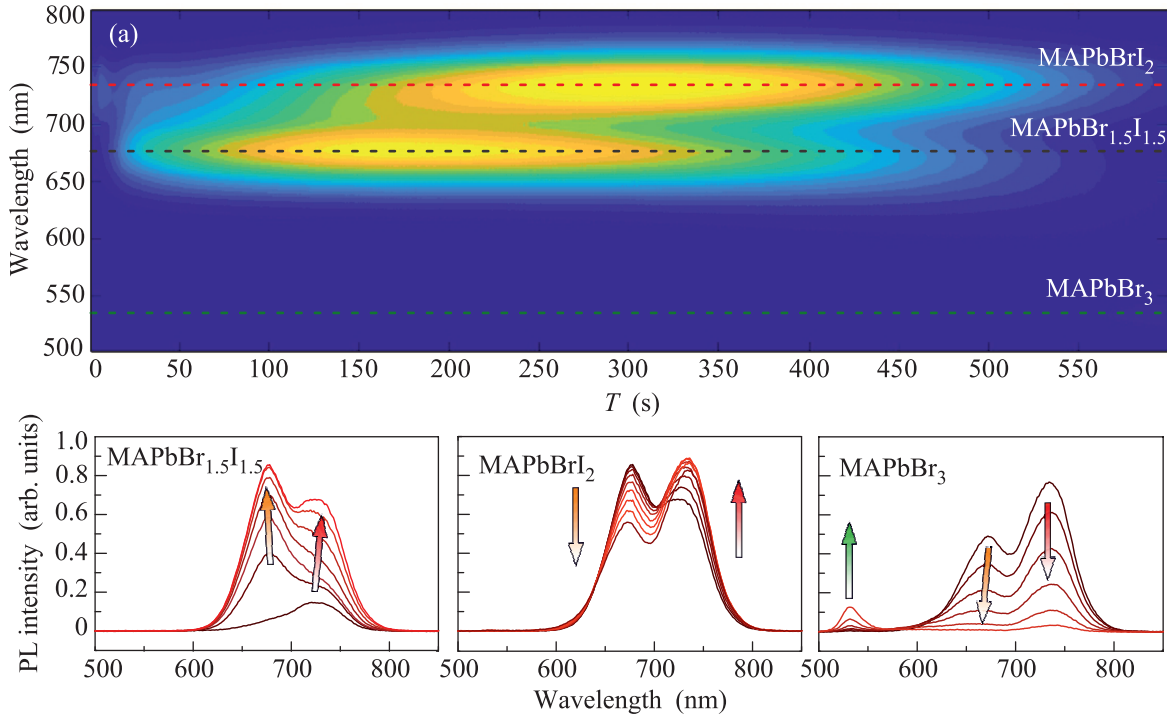


Рис. 1. (Цветной онлайн) Сегрегация в пленке перовскита (а). Динамика ФЛ тонкой пленки перовскита  $\text{MAPbBr}_2\text{I}$  от времени облучения светом. Динамика ФЛ демонстрирует возникновение двух промежуточных фаз состава перовскита:  $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$  и  $\text{MAPbBrI}_2$ . Срез спектров ФЛ во временном интервале: (b) – от 0 до 50 с, (c) – от 150 до 300 с, (d) – от 400 до 600 с

скитов является их изготовление раствором методом, что, с одной стороны, позволяет достаточно просто контролировать состав перовскита простым изменением соотношения его прекурсоров, а с другой стороны, является дешевой технологией по сравнению с другими известными альтернативными технологиями изготовления полупроводниковых оптоэлектронных устройств. Именно на основе данного класса материалов за последние несколько лет достигнут колоссальный прогресс в области создания солнечных элементов, демонстрирующих значительный рост величины эффективности фотоконверсии [12] до значений, превышающих 22% [13]. Также высокие эффективности электролюминесценции (более 10%) достигнуты и для светоизлучающих диодов, выполненных как на основе сплошных слоев перовскита, так и на основе перовскитных наночастиц [14]. Одним из последних достижений в изучении солнечных элементов является высокая стабильность устройств на основе перовскитов [15, 16].

Тем не менее, несмотря на все крайне перспективные свойства перовскитов, они обладают рядом недостатков, заключающихся, например, в проявлении сегрегации, кардинально влияющей на характеристики перовскитных устройств. Наиболее заметно

сегрегация происходит в перовскитах со смешанным анионным составом (например, для смеси ионов йода и брома  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{(3-x)}$  ( $0 < x < 3$ )) [17, 18]. Под воздействием интенсивного электромагнитного излучения или при наведении сильного электрического поля в сэндвичевых структурах, в пленках смешанных галоидных перовскитов происходит миграция анионов, приводящая к образованию областей материала, обогащенных одним сортом атомов галогена. Это существенным образом влияет на фотофизические свойства материала [19]. Однако в проблеме сегрегации на данный момент существует ряд вопросов: 1) какие механизмы ионной миграции ответственны за сегрегацию; 2) как меняется структура перовскита после облучения светом; 3) происходит ли структурный фазовый переход; 4) почему одни композиции перовскита оказываются более стабильными к сегрегации, чем другие.

В данной работе проводится исследование эффекта фотоиндуцированной сегрегации в резонансных перовскитных наночастицах ( $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ ). Экспериментальные данные свидетельствуют о существенном отличии протекания сегрегации в наночастицах по сравнению с тонкой пленкой из аналогичного материала. Полученные результаты важны как для ре-

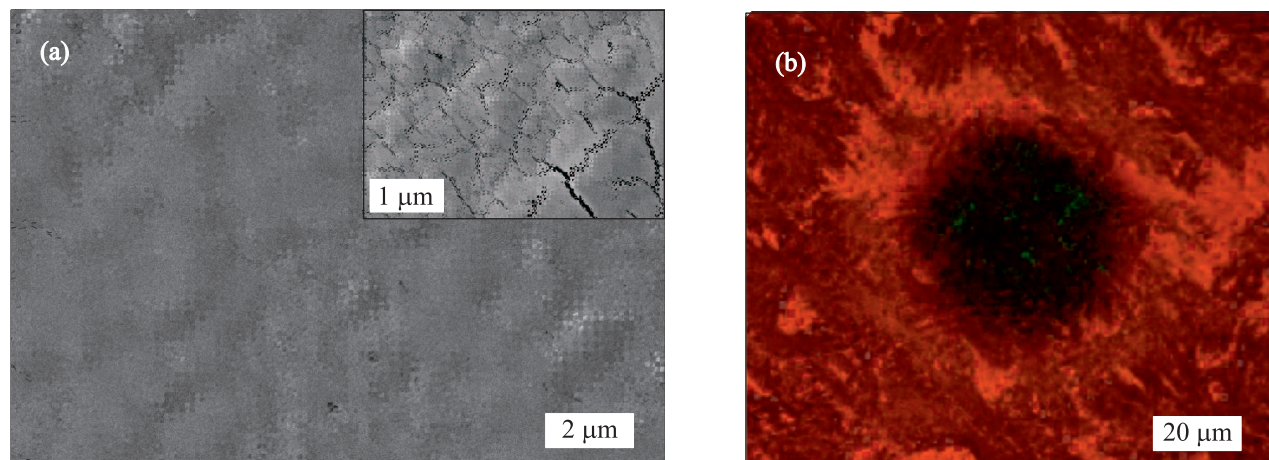


Рис. 2. (Цветной онлайн) Структура поверхности пленки перовскита. (а) – СЭМ изображение пленки перовскита. На вставке показана область поверхности пленки с большим увеличением; растрескивание пленки вдоль границ зерен происходит из-за взаимодействия с пучком электронов. (б) – Оптическая фотография пленки до и после возбуждения УФ лампой. По краям облученной области скапливаются ионы йода, мигрировавшие из облучаемой области

ализации прикладных задач нанофотоники, так и для фундаментального понимания механизмов сегрегации в перовскитах.

**Результаты и обсуждение.** Пленки перовскита были получены методом “Solvent engineering” [20]. Препараты перовскита ( $\text{MAI}$  и  $\text{PbBr}_2$ ) были растворены в смеси растворителей  $\text{DMF} : \text{DMSO}$  (7 : 3) в молярной концентрации 0.8 М. Полученный раствор был нанесен на предварительно очищенные стеклянные подложки двухстадийным центрифугированием с проливанием диэтилового эфира на 10-й с второй ступени цикла. Полученные пленки были ступенчато отожжены на нагревательной плите при температурах от 40 до 100 °С (рис. 2). Фотолюминесценция полученных пленок исследовалась на оптическом микроскопе Carl Zeiss, совмещенном с волоконным спектрометром AvaSpec-Mini, при возбуждении светом ртутной лампы HBO100. Интенсивность падающего света составляла порядка 10 Вт/см<sup>2</sup> (рис. 1). Данные результаты показывают изменение спектра ФЛ пленки вследствие протекания сегрегации, вызванной ультрафиолетовым (УФ) облучением. Сегрегация проявляется в обратимом фотоиндуцированном движении ионов йода и брома [17]. На карте ФЛ (рис. 1а) можно выделить 3 временных участка: от 0 до 50, от 50 до 550 и от 550 до 600 с. На каждом из них можно выделить свою динамику изменения спектров ФЛ. На первом участке (рис. 1б) доминирует пик ФЛ на 680 нм, характерный для перовскита состава  $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$  [21]. Его интенсивность растет быстрее, чем интенсивность второго пика на длине волны 730 нм, характерного для фазы

состава  $\text{MAPbBr}_1\text{I}_2$ . Для второго временного участка характерен максимум ФЛ, соответствующий перовскиту состава  $\text{MAPbBr}_1\text{I}_2$  (рис. 1с) [21], в то время как интенсивность пика ФЛ, соответствующего  $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ , начинает уменьшаться. На третьем участке (рис. 1д) пики ФЛ, соответствующие смешанным фазам перовскита, уменьшаются по интенсивности и появляется пик ФЛ на 530 нм, соответствующий фазе бромидного перовскита  $\text{MAPbBr}_3$  [21]. Данное поведение спектров ФЛ отражает сложную зависимость транспорта ионов внутри тонкой пленки перовскита, освещаемой УФ излучением, от времени ее облучения.

Наночастицы гибридного перовскита ( $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ ) изготавливаются с использованием метода лазерной абляции [22], адаптированного для перовскитов [11]. В качестве принимающей поверхности мы используем подложку, расположенную прямо за стеклянной подложкой с нанесенной пленкой перовскита, на расстоянии 50 мкм. Обе подложки удерживаются на подвижной платформе, обеспечивающей перемещение по трем осям  $X$ - $Y$ - $Z$  с точностью 1 мкм в плоскости  $XY$ . Для лазерной абляции использовались одиночные фемтосекундные лазерные импульсы, генерируемые фемтосекундным лазером на основе активной среды с ионами  $\text{Yb}^{3+}$  (TeMa-150, Avesta Project, 1050 нм, частота 80 МГц, длительность импульса 150 фс) и выделяемые при помощи системы селекции импульсов (Avesta Project). Импульсы фокусировались объективом (10×,  $\text{NA} = 0.28$  Mitutoyo Plan Apo) на поверхности подложки с пленкой перовскита  $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$

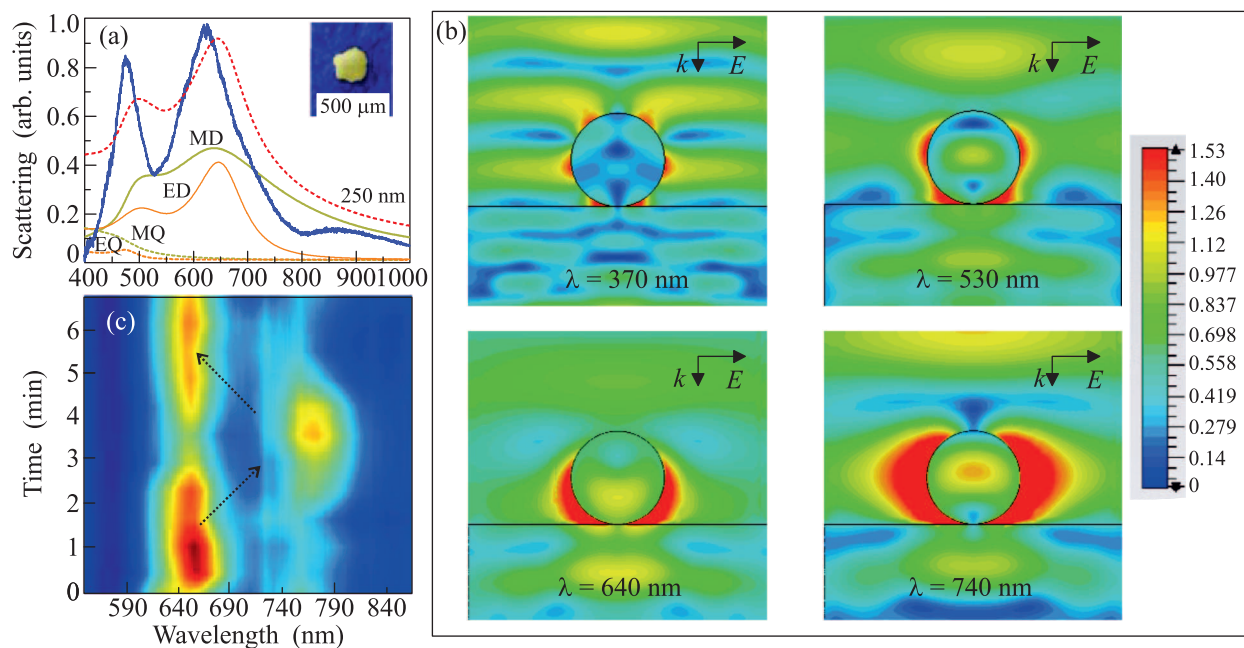


Рис. 3. (Цветной онлайн) Резонансная наночастица перовскита. (а) – Спектр рассеяния наночастицы  $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$  размером 250 нм, измеренный экспериментально (синяя кривая), и аналитический спектр рассеяния в конфигурации темного поля (красная пунктирная кривая). Желтые и оранжевые линии показывают декомпозицию мод (MD – желтая сплошная линия, MQ – желтая пунктирная линия, ED – оранжевая сплошная линия, EQ – желтая пунктирная линия). Вставка: снимок СЭМ наночастицы. (б) – Численно рассчитанные распределения ближнего электрического поля возле наночастицы перовскита размером 250 нм на стеклянной подложке на различных длинах волн. Вставкой показана шкала для нормированного электрического поля  $|E|/|E_0|$ . (с) – Динамика фотолюминесценции в перовскитной резонансной наночастице смешанного состава ( $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ )

толщиной около 500 нм в пятно с диаметром 4.6 мкм. Механизм формирования наночастиц, по-видимому, связан с термо-механическим отделением зерен перовскита от пленки из-за их слабой связи друг с другом, с дополнительным нагревом частиц, что приводит в некоторых случаях к улучшению их свойств [11]. Исследование морфологии наночастиц перовскита при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показывает, что они имеют квази-сферическую форму (рис. 3а, вставка), а их диаметры лежат в диапазоне 50–1000 нм.

Для демонстрации резонансных свойств наночастиц, полученных методом лазерной абляции, были измерены их спектры рассеяния методом темнопольной оптической микро-спектроскопии (рис. 3а, синяя кривая). Чтобы измерить линейное оптическое рассеяние, наночастицы освещаются s-поляризованным светом галогеновой лампы (HL-2000-FHSA) под углом  $65^\circ$  к нормали поверхности, и рассеянный сигнал собирается посредством объектива (Mitutoyo M Plan Apo NIR 50 $\times$ , NA = 0.42). Спектр рассеянного света регистрируется при помощи спектрометра (HORIBA LabRam HR) с дифракционной решеткой 150 ш/мм в диапазоне длин волн 400–1000 нм.

Измеренные спектры рассеяния для перовскитной наночастицы (рис. 3а) с диаметром 250 нм позволяют определить спектральные положения оптических резонансов. Аналитический расчет спектра рассеяния наночастицы при помощи теории Ми [23] позволяет сделать декомпозицию мод в сферической наночастице (рис. 3а). Для представленного случая видно, что в наночастице возможно возбуждение как магнито-дипольного (МД) ( $\lambda = 650$  нм), так и электро-дипольного (ЭД) ( $\lambda = 640$  нм) резонансов Ми. Численно рассчитанные в программе CST Microwave Studio распределения полей, соответствующие данным резонансам, а также длинам волн накачки и излучения, показаны на рис. 3б.

По аналогии с тонкой пленкой исследовалась спектральная динамика сегрегации в исследуемой наночастице. Фотолюминесценция возбуждалась при помощи выделенной фильтрами спектральной линии источника суперконтинуума на 405 нм с шириной на полувысоте 10 нм. Длительность получаемых лазерных импульсов составляет 7 пс, частота повторения 60 МГц (Fianium). После дополнительной пространственной фильтрации через одномодовое волокно, лазерный пучок фокусировался на наноча-

стицу при помощи  $10\times$  объектива (Mitutoyo M Plan Apo NIR, NA = 0.28). Из карты ФЛ, полученной в данном эксперименте, видно, что сегрегация в одиночной наночастице проявляет иные особенности, чем в пленке. На спектрах ФЛ наночастицы изначально присутствует пик на длине волны около 640 нм, обусловленный фазой, соответствующей начальной стехиометрии смешанного перовскита  $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ , которая сохраняется неизменной на протяжении нескольких минут (рис. 3с). Однако одновременно с сигналом на 640 нм наблюдается слабый сигнал с максимумом на длине волны около 740 нм, который характерен для излучения сегрегирующей фазы  $\text{MAPbBr}_1\text{I}_2$ . Начиная со второй минуты, наблюдается резкое усиление интенсивности пика на данной длине волны и подавление сигнала на длине волны, соответствующей составу  $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ . В течение нескольких следующих минут непрерывного облучения частицы наблюдается обратный сдвиг пика ФЛ в зеленую область (рис. 3с), аналогичный исходному сигналу ФЛ, но с некоторым уменьшением общей интенсивности сигнала.

**Обсуждение механизмов сегрегации.** В целом, общепризнанным считается, что в перовските  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$  ( $0 < x < 3$ ) сегрегация проявляется в образовании областей, обогащенных ионами  $\text{Br}^-$  или  $\text{I}^-$  [17]. Однако протекание процесса сегрегации зависит от многих факторов, в частности, она имеет различный характер в пленках и наночастицах перовскита, как можно увидеть из рис. 1а и 3с. Различие наблюдается в следующем: если на пленке спектр ФЛ ведет себя достаточно плавно и показывает равномерное смещение в красную область, то в частице спектр ФЛ ведет себя циклически, переходя из одной спектральной области в другую – с 640 на 740 нм и обратно (рис. 3с). Для качественного понимания механизма в исследуемых структурах проведем обсуждение на основе ранее опубликованных исследований сегрегации в тонких пленках.

В пленках перовскита, на первой стадии сегрегации, под действием внешнего УФ излучения происходит генерация фотовозбужденных носителей заряда. Возникает градиент плотности зарядов по толщине слоя перовскита, вызванный высоким оптическим поглощением перовскита, и, принимая во внимание низкие энергии возбуждения точечных дефектов кристаллической решетки, приводит к возникновению движения ионов галогенов и их вакансий [24]. Действительно, расчетные энергии активации дефектов в бромидном ( $\text{MAPbBr}_3$ ) и иодидном ( $\text{MAPbI}_3$ ) перовскитах составляют 220 и 280 мэВ со-

ответственно [25]. В результате такой фотоиндуцированной миграции ионов начинают образовываться области, обогащенные ионами йода или брома, эти области имеют различные значения ширины запрещенной зоны (для  $\text{MAPbBr}_3$   $E_g = 2.31$  эВ, для  $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$   $E_g = 1.87$  эВ, для  $\text{MAPbBrI}_2$   $E_g = 1.70$  эВ, а для  $\text{MAPbI}_3$   $E_g = 1.59$  эВ), что отчетливо видно на спектрах ФЛ (рис. 1). Причем имеется тенденция перемещения ионов йода на границы зерен пленки [26], а далее за пределы области фотовозбуждения, что видно по качественному изменению спектров ФЛ и оптическому снимку поверхности пленки (рис. 1d, 2b).

Однако, как видно из рис. 3а, временная динамика спектров ФЛ одиночной наночастицы существенно отличается от временной динамики в тонкой пленке, что говорит об особенностях процесса миграции ионов. Миграция может быть вызвана тем, что одиночная наночастица обладает рядом отличий: 1) отсутствуют границы зерен внутри наночастицы; 2) у анионов отсутствует возможность покинуть облучаемый объем отдельной наночастицы; 3) в сегрегации могут проявиться эффекты, связанные с неоднородным распределением оптического поля внутри наночастицы из-за возбуждения Ми резонансов (рис. 3b). Последние два фактора могут существенно повлиять на временную динамику сегрегации и вызвать ее циклический характер, т.к. возможна реализация обратной связи при возникновении нескольких спектральных положений ФЛ, соответствующих разным качественным составам перовскита.

Как показано на рис. 4, циклическая миграция ионов в наночастице может протекать по следующему сценарию. Генерация электрон-дырочных пар происходит по всему объему наночастицы в силу перекрытия множества резонансов Ми в УФ области спектра (рис. 3а). Это приводит к генерации электрон-дырочных пар и фотоактивации ионов галогенов по всему объему наночастицы. Это, по всей видимости, приводит к движению ионов йода к границе наночастицы из-за наличия большего количества дефектных состояний в приповерхностном слое [26]. В результате происходит формирование в наночастице областей, обогащенных йодом или бромом. Такое перераспределение ионов галогенов ведет к локальному образованию гетероструктур (рис. 4b), в которых возможен транспорт носителей зарядов из областей, насыщенных бромом, и с большей шириной запрещенной зоны в область наночастицы, насыщенную йодом, имеющую меньшую ширину запрещенной зоны. Это выражается в смещении линии ФЛ на длину волны 740 нм (рис. 3с). Поскольку йодидный



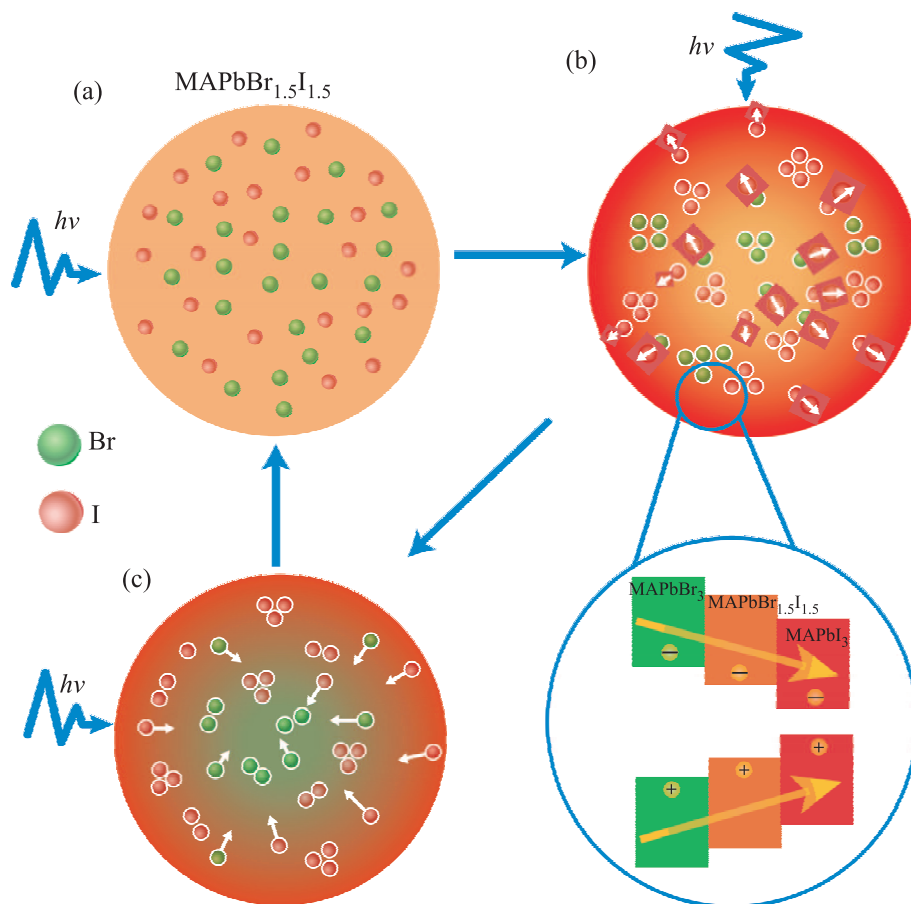


Рис. 4. (Цветной онлайн) Схематическое представление процессов миграции ионов в перовскитной наночастице. (a) – Исходная наночастица обладает равномерным распределением ионов галогенов. (b) – Под действием света происходит фотоиндуцированное движение ионов галогенов, в результате которого образуются обогащенные различными анионами области. (c) – Вследствие образования градиента фотовозбужденных носителей заряда, происходит распад обогащенных анионами областей и формирование начального состава перовскита

перовскит обладает большим оптическим поглощением, чем бромидный, это приводит к повышению плотности зарядов в обогащенных йодом областях и, таким образом, формируется градиент плотности зарядов. Как обсуждалось ранее [17, 24], такой градиент приводит к перемещению ионов йода из областей с избытком плотности носителей. В итоге распределение ионов стремится вернуться в первоначальное состояние – к однородному составу  $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$  (рис. 4с). Таким образом, завершается один полный цикл сегрегации в частице перовскита со смешанным анионным составом. Дальнейшая спектральная динамика, проявляющаяся в ослаблении интенсивности ФЛ, происходит, по-видимому, из-за накопления фотоиндуцированных дефектов, связанных с ионами йода. Отдельные ионы йода не могут сильно уменьшить амплитуду ФЛ, т.к. являются мелкими дефектами, но их скопления могут образовывать комплексы,

имеющие глубокие уровни в запрещенной зоне перовскита, посредством которых происходит безызлучательная рекомбинация носителей заряда, что, в свою очередь, и приводит к уменьшению амплитуды ФЛ (рис. 4с) [27, 28].

Если возможность оптического управления процессом сегрегации в наночастице может найти потенциальное применение для задач нелинейной нанофотоники, то в перовскитных оптоэлектронных устройствах сегрегация скорее является нежелательным эффектом. Поэтому в настоящее время активно исследуются возможности по управлению сегрегацией в пленках. В частности, было показано, что подавление сегрегации в перовските возможно при использовании смешанного катиона А или В, при улучшении кристалличности структуры перовскита, а также за счет увеличения диффузионной длины пробега носителей заряда. Использование смешанно-

го катиона ( $\text{FA}_x\text{Cs}_y\text{MA}_z$ ) или катиона отличного от МА ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) помогает подавить сегрегацию за счет меньшей полярности катиона [15]. Изменение состава катиона В ( $\text{Pb}_x\text{Sn}_y$ ) приводит к перераспределению связей внутри кристаллической структуры за счет частичного замещения ионов  $\text{Pb}^+$  на  $\text{Sn}^+$  [29]. Увеличение размеров зерен тонкой пленки перовскита приводит к уменьшению количества дефектов, связанных с границами зерен, посредством которых происходит сегрегация [30]. Также к структурному методу управления сегрегацией относится создание пленок из плотноупакованных наночастиц перовскита, которые являются более стабильными, чем сплошная пленка. Кроме того, сегрегация оказалась чувствительной к величине диффузионной длины пробега носителей заряда [31].

**Заключение.** Исследования фотоиндуцированной сегрегации перовскита, в состав которого входит два аниона ( $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ ), показали различный характер протекания процесса в тонкой пленке и одиночной наночастице. Выявлено, что одним из ключевых отличий протекания процесса сегрегации в наночастице является ее цикличность. Главной причиной такого поведения является изолированность одиночной облучаемой частицы, приводящей к тому, что ионы галогенов не могут покинуть наночастицу и циклически мигрируют по объему наночастицы под действием внутренних полей, наведенных градиентами концентрации электрон-дырочных пар, а также дефектами в приповерхностной области. Полученная обратимая перестройка фотолуминесцентных свойств в резонансной наночастице также перспективна с точки зрения создания оптически перестраиваемых диэлектрических наноантенн, т.к. обратимое изменение ширины запрещенной зоны на масштабе 100 мэВ едва ли достижимо при помощи других оптических методов.

Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Образования Российской Федерации (проект 14.Y26.31.0010 – экспериментальная часть, и 16.8939.2017/8.9 – проведение расчетов).

1. S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media, Springer US, N.Y. (2007).
2. V. V. Klimov, *Nanoplasmonics*, CRC Press, Boca Raton (2014), p. 115.
3. J. Proust, F. Bedu, B. Gallas, I. Ozerov, and N. Bonod, *ACS Nano* **10**, 7761 (2016).
4. J. R. Adleman, D. A. Boyd, D. G. Goodwin, and D. Psaltis, *Nano Lett.* **9**, 4417 (2009).
5. P. Christopher, H. Xin, and S. Linic, *Nat. Chem.* **3**, 467 (2011).
6. M. R. Shcherbakov, D. N. Neshev, B. Hopkins, A. S. Shorokhov, I. Staude, E. V. Melik-Gaykazyan, and A. A. Fedyanin, *Nano Lett.* **14**, 6488 (2014).
7. S. V. Makarov, M. I. Petrov, U. Zywiets, V. A. Milichko, D. A. Zuev, N. Lopanitsyna, and D. A. Smirnova, *Nano Lett.* **17**, 3047 (2017).
8. G. P. Zograf, M. I. Petrov, D. A. Zuev, P. A. Dmitriev, V. A. Milichko, S. V. Makarov, and P. A. Belov, *Nano Lett.* **17**, 2945 (2017).
9. A. Capretti, A. Lesage, and T. Gregorkiewicz, *ACS Photonics* **4**, 2187 (2017).
10. V. Rutckaia, F. Heyroth, A. Novikov, M. Shaleev, M. Petrov, and J. Schilling, *Nano Lett.* **17**, 6886 (2017).
11. S. V. Makarov, I. S. Sinev, V. A. Milichko, F. E. Komissarenko, D. A. Zuev, E. V. Ushakova, and I. V. Iorsh, *Nano Lett.* **18**, 535 (2017).
12. E. Y. Tiguntseva, G. P. Zograf, F. E. Komissarenko, D. A. Zuev, A. A. Zakhidov, S. V. Makarov, and Y. S. Kivshar, *Nano Lett.* **18**, 1185 (2018).
13. M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, *Nature Photon.* **8**, 506 (2014).
14. W. S. Yang, B. W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, and S. I. Seok, *Science* **356**, 1376 (2017).
15. B. R. Sutherland and E. H. Sargent, *Nature Photon.* **10**, 295 (2016).
16. D. P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G. E. Eperon, M. Saliba, M. T. Hörlantner, and M. B. Johnston, *Science* **351**, 151 (2016).
17. G. S. Han, J. S. Yoo, F. Yu, M. L. Duff, B. K. Kang, and J. K. Lee, *J. Mater. Chem. A* **5**, 14733 (2017).
18. E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, *Chem. Sci.* **6**, 613 (2015).
19. I. L. Braly, R. J. Stoddard, A. Rajagopal, A. R. Uhl, J. K. Katahara, A. K. Y. Jen, and H. W. Hillhouse, *ACS Energy Lett.* **2**, 1841 (2017).
20. N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. I. Seok, *Nature Mater.* **13**, 897 (2014).
21. D. J. Slotcavage, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, *ACS Energy Lett.* **1**, 1199 (2016).
22. P. A. Dmitriev, S. V. Makarov, V. A. Milichko, I. S. Mukhin, A. S. Gudovskikh, A. A. Sitnikova, A. K. Samusev, A. E. Krasnok, and P. A. Belov, *Nanoscale* **8**, 5043 (2016).
23. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering by a sphere*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1983), p. 82.
24. A. J. Barker, A. Sadhanala, F. Deschler, M. Gandini, S. P. Senanayak, P. M. Pearce, and T. Leijtens, *ACS Energy Lett.* **2**, 1416 (2017).

25. S. Meloni, T. Moehl, W. Tress, M. Franckevičius, M. Saliba, Y. H. Lee, and M. Graetzel, *Nature Comm.* **7**, 10334 (2016).
26. Y. Yuan and J. Huang, *Acc. Chem. Res.* **49**, 286 (2016).
27. C. Li, A. Guerrero, Y. Zhong, A. Gräser, C. A. M. Luna, J. Köhler, and S. Huettner, *Small* **13**, 1701711 (2017).
28. M. L. Agiorgousis, Y. Y. Sun, H. Zeng, and S. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 14570 (2014).
29. Z. Yang, A. Rajagopal, S. B. Jo, C. C. Chueh, S. Williams, C. C. Huang, and A. K. Y. Jen, *Nano Lett.* **16**, 7739 (2016).
30. M. Hu, C. Bi, Y. Yuan, Y. Bai, and J. Huang, *Adv. Sci.* **3**, 1500301 (2016).
31. S. Draguta, O. Sharia, S. J. Yoon, M. C. Brennan, Y. V. Morozov, J. M. Manser, and M. Kuno, *Nat. Comm.* **8**, 200 (2017).