Письма в ЖЭТФ, том 123, вып. 6, с. 403 – 410 © 2026 г. 25 марта

Об эффектах допирования ионами хлора монокристаллов $CsPbBr_3$

И. О. Симоненко[+*], *И. Р. Саяров*[×], *А. Р. Тамеев*[×], *Я. Б. Мартынов*[∘], *Р. Г. Назмитдинов*[+*1)]

[+] *Лаборатория теоретической физики им. Боголюбова, Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия*

[*] *Государственный университет "Дубна", 141982 Дубна, Россия*

[×] *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия*

[∘] *Научно-производственное предприятие "Исток" им. Шокина, 141120 Фрязино, Россия*

Поступила в редакцию 25 ноября 2025 г.
После переработки 3 февраля 2026 г.
Принята к публикации 3 февраля 2026 г.

Галогенидный перовскит $CsPbBr_3$ демонстрирует большой потенциал для использования в различных оптоэлектронных устройствах ввиду своих исключительных фотоэлектрических свойств. Однако подвижность электронов в данных кристаллах все еще остается недостаточно высокой. Экспериментальные исследования кристаллической структуры и электронных свойств монокристаллов $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$ позволили определить оптимальное содержание примесных ионов хлора ($x \approx 0.07$), которое позволяет существенно увеличить подвижность электронов до значения 215.2 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$.

DOI: 10.7868/S3034576626030143

Введение. В последнее десятилетие галогенидные перовскиты (ГП) общей формулы ABX_3 ($A = CH_3NH_3^+$ (MA^+), $CH(NH_2)_2^+$ (FA^+), Cs^+; $B = Pb^{2+}$, Sn^{2+}; $X = Cl^-$, Br^-, I^-) привлекают значительное внимание исследователей ввиду их большого потенциала для использования в оптоэлектронике [1, 2]. Их замечательные оптические и электронные свойства привели к заметным успехам при создании солнечных элементов, светодиодов и фотодетекторов [3]. Однако эксплуатационная нестабильность изученных органо-неорганических гибридных перовскитов, содержащих катионы MA^+ или FA^+, остается ключевой проблемой для их широкого практического использования [4, 5].

Для преодоления этой проблемы активно развиваются подходы катионной и анионной инженерии. В рамках катионной инженерии замена летучих органических катионов на неорганический цезий (Cs^+) приводит к существенному повышению термической и химической стабильности материала [6–8]. В свою очередь, анионная инженерия (в частности, допирование хлором) является эффективной стратегией не только для управления оптическими и электронными свойствами [9], но и для дополнительного увеличения фотостабильности устройств [10]. Таким образом, совместное использование этих подходов – создание неорганических смешанно-галогенидных перовскитов $CsPb(Y_{1-x}Cl_x)_3$ ($Y = Br, I$) – представляет собой один из наиболее перспективных путей к созданию стабильных и эффективных оптоэлектронных устройств, таких как, например, детекторы рентгеновского излучения. Данные детекторы должны обладать радиационной стойкостью, долговечностью и высокой поглощающей способностью, что является главными требованиями для практического использования разрабатываемых материалов [11].

Наиболее совершенной формой ГП для изучения их фундаментальных свойств являются монокристаллы, которые свободны от границ зерен и имеют низкую плотность дефектов [12, 13]. Среди различных методов их синтеза метод кристаллизации парами антирастворителя (Antisolvent Vapor-Assisted Crystallization, AVC) выделяется своей простотой и низкой стоимостью, поскольку проводится при комнатной температуре [14, 15]. Однако качество выращенных этим методом кристаллов исторически уступает кристаллам, полученным с помощью энергоемких высокотемпературных методов, таких как метод Бриджмена, или инверсионная температурная кристаллизация (ITC) [7, 16]. Кроме того, применение метода AVC для получения смешанно-галогенидных систем, таких как $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$, сталкивается с проблемой фазового расслоения [17, 18]. Одной из основных целей данной работы является изложение результатов оптимизированного протокола синтеза AVC для получения данных монокристаллов. Их электронные свойства, в частности подвижность носителей заряда, оказались кон-

[1)]e-mail: rashid@theor.jinr.ru

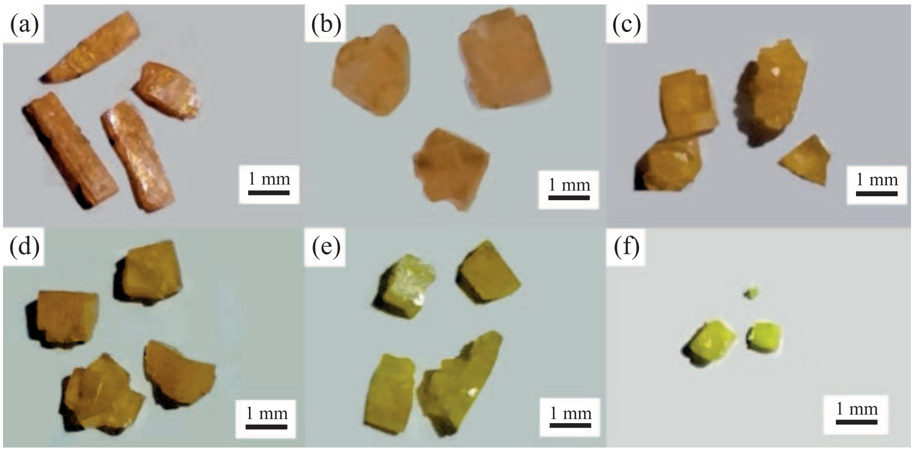

Рис. 1. (Цветной онлайн) Фотографии монокристаллов $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$ с различной молярной долей хлора: $x = 0$ (a), 0.05 (b), 0.07 (c), 0.1 (d), 0.2 (e), 0.4 (f)

курентоспособны с результатами для известных на сегодняшний день образцов, полученных другими методами.

Методы эксперимента. Следующие реагенты использовались без дополнительной очистки: бромид цезия (CsBr, ≥99.8%), хлорид цезия (CsCl, ≥ 99.999 %), бромид свинца(II) ($PbBr_2$, ≥ 99.5 %) и хлорид свинца(II) ($PbCl_2$, ≥ 99.5 %). В качестве растворителей применялись диметилсульфоксид (ДМСО, безводный, ≥ 99.98 %), N,N-диметилформамид (ДМФА, безводный, ≥ 99.98 %) и этанол (≥ 96 %).

Для получения различных составов $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$ соли цезия и свинца смешивались в соответствии со стехиометрическим уравнением: $(1-x)\mathrm{CsBr} + x\mathrm{CsCl} + K \cdot [(1-x)\mathrm{PbBr_2} + x\mathrm{PbCl_2}] \to$ $\to \mathrm{CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3}$, где K = 1.5 – избыточный фактор для галогенидов свинца, используемый для подавления образования фазы $Cs_4Pb(Br_{1-x}Cl_x)_6$. Для синтеза монокристаллов использовался усовершенствованный метод AVC (см. детали в [19]).

Фазовый состав анализировался методом рентгеновской дифракции (РД) в геометрии Брэгга–Брентано с использованием дифрактометра EMPYREAN (PANalytical B.V.) с излучением CuK_α и Ni-фильтром. Подвижность электронов определяли методом инжекционных токов, ограниченных пространственным зарядом (DI-SCLC) [20, 21]. Метод заключается в анализе сигнала переходного тока, возникающего при инжекции носителей заряда из омического контакта. Электрические измерения выполняли на кристаллах с индиевыми электродами на противоположных гранях $In/CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3/In$. С помощью осциллографа смешанных сигналов высокого разрешения Analog Discovery Pro (ADP3250) на образец подавали импульс напряжения прямоугольной формы и регистрировали падение напряжения на токочувствительном резисторе, соединенном последовательно с образцом. Прибор был соединен с компьютером, и для отображения сигнала была использована программа WaveForms. Погрешность измерения подвижности не превышала 5 %. Измерение спектров комбинационного рассеяния (КР) выполнено с использованием КР-микроспектрометра Renishaw InVia Reflex. Исследования проводились с использованием криостата (жидкий азот, температура 77.4 K). Для возбуждения спектров использовался лазер с длиной волны 633 нм, мощность излучения на образце составляла 306 мкВт (использовался нейтральный фильтр 10 % от исходной мощности 3.06 мВт). Измерения проводились через объектив с увеличением 100×. Время накопления сигнала составило 50 с. Спектры получены в диапазоне 100–400 $см^{-1}$. На длине волны 633 нм была использована решетка 1800 штрихов/мм, что позволило получить спектральное разрешение не хуже 1 $см^{-1}$.

Обсуждение результатов. Увеличение доли хлора в монокристаллах $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$ приводит к изменению их морфологии и цвета (см. рис. 1). Чистый $CsPbBr_3$ проявляет анизотропный рост, в то время как добавление хлора способствует формированию более изометрической (кубической) формы, что указывает на возможное влияние хлора на относительные скорости роста различных кристаллографических граней. Также при дневном освещении наблюдается переход цвета от темно-оранжевого для чистого $CsPbBr_3$ ($x = 0$) до желто-зеленого ($x = 0.4$), что говорит об увеличении ширины запрещенной зоны [22].

Структурные изменения были подтверждены рентгенофазовым анализом (см. рис. 2). Все образцы демонстрируют орторомбическую сингонию (согласно базе данных COD) без обнаруживаемых вторичных фаз. Наблюдается систематический сдвиг в сторону бóльших углов 2θ с увеличением содержания хлора. Этот сдвиг согласуется с законом Вегарда и указывает на сжатие кристаллической решетки из-за замещения более крупных ионов Br^- на более мелкие Cl^-, что является убедительным доказательством образования однородного смешанно-галогенидного твердого раствора.

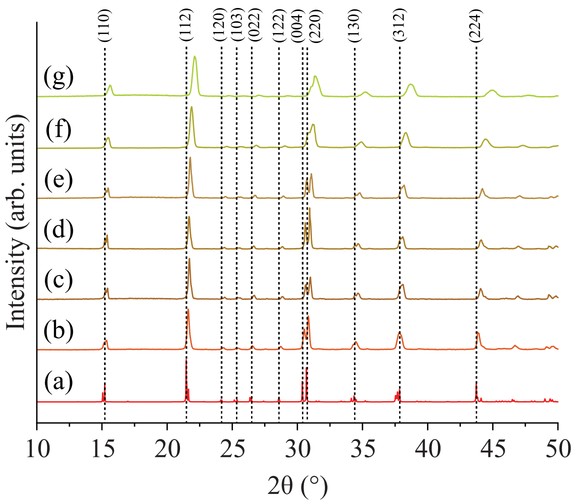

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Теоретическая рентгеновская дифрактограмма стандартного образца $CsPbBr_3$ из базы данных COD (ID 1533062); (b)–(g) – Экспериментальные рентгеновские дифрактограммы монокристаллов $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$: $x = 0$ (b), 0.05 (c), 0.07 (d), 0.1 (e), 0.2 (f), 0.4 (g)

Согласно экспериментальным исследованиям [23, 24], подвижность электронов в монокристаллах $CsPbBr_3$ на порядок величины превышает подвижность дырок. Поскольку работа выхода индия (~ 4.12 эВ), энергия ионизации $CsPbBr_3$ (~ 5.8 эВ) и сродство к электрону $CsPbBr_3$ (~ 3.5 эВ) [25], в образце присутствует энергетический барьер для инжекции дырок, обеспечивая измерение преимущественно электронного тока.

Полученные экспериментальные данные указывают на немонотонную зависимость подвижности электронов от содержания хлора (см. рис. 3). Подвижность электронов в монокристалле $CsPbBr_3$ составляет 193.7 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$. Примечательно, что при увеличении молярной доли хлора наблюдается рост подвижности, достигая максимума 215.2 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ при $x = 0.07$. Дальнейшее увеличение концентрации хлора приводит к резкому падению подвижности, достигая минимума 98.6 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ для образца с $x = 0.4$.

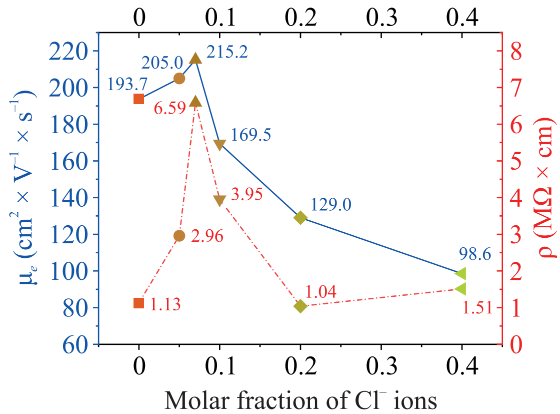

Рис. 3. (Цветной онлайн) Немонотонная зависимость подвижности электронов (μ_e) (сплошная линия) и удельного сопротивления (ρ) (штрих-пунктирная линия) от молярной доли хлора (x) в кристаллах $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$: $x = 0$ (квадрат), $x = 0.05$ (круг), $x = 0.07$ (треугольник вверх), $x = 0.1$ (треугольник вниз), $x = 0.2$ (ромб), $x = 0.4$ (треугольник влево)

В частности, в работах [26–29] полученные подвижности находятся в диапазоне 10–150 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$. Дальнейшее увеличение подвижности до 215.2 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ при допировании хлором представляет собой, насколько нам известно, рекордно высокое значение для монокристаллов $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$, выращенных методом AVC. Это значение не только является самым высоким для данного метода, но и весьма конкурентоспособно со значениями, полученными другими известными методами на основе растворов. Например, для метода обратной температурной кристаллизации (ITC) сообщаемые подвижности электронов варьируются в диапазоне 28–414 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ [16, 23, 30–33], для метода низкотемпературной кристаллизации (LTC) – в диапазоне 40–160 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ [33, 34]. Более того, наши значения подвижности превышают показатели для кристаллов, выращенных высокотемпературным методом Бриджмена, который считается "золотым стандартом" для синтеза монокристаллов. Хотя для этого метода было зафиксировано исключительно высокое значение 1000 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ [7], большинство последующих исследований сообщают о значениях в диапазоне 25–121 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ [8, 35–40].

Физическая природа немонотонной зависимости подвижности от состава может быть объяснена с разных позиций. В работе [16] была предложена модель, основанная на компенсации дефектов. Согласно этой модели, чистый $CsPbBr_3$ является полупроводником

p-типа из-за собственных дефектов акцепторного типа, таких как вакансии свинца (V_{Pb}^{2+}). Введение ионов Cl^- создает донорные центры, которые при малых концентрациях компенсируют существующие акцепторы. В точке оптимальной компенсации концентрация свободных носителей заряда достигает минимума, что приводит к максимальному удельному сопротивлению (см. рис. 3). Удельное сопротивление после достижения максимума начинает падать из-за роста концентрации свободных электронов. Далее скорость падения замедляется, и удельное сопротивление начинает вновь медленно увеличиваться при увеличении количества рассеивающих центров и падения подвижности. Ключевым следствием для подвижности является то, что нейтрализация заряженных дефектов ослабляет рассеяние носителей на ионизированных примесях, что и вызывает наблюдаемый рост подвижности. При дальнейшем увеличении содержания хлора происходит сверхкомпенсация, материал становится n-типа, а избыточные донорные центры вновь начинают выступать в качестве эффективных центров рассеяния, снижая подвижность.

Недостатком данной модели является неявное предположение о том, что рассеяние на заряженных дефектах вносит доминирующий вклад в ограничение подвижности. Более значимым может оказаться конкуренция других механизмов. Очевидно, что процесс синтеза позволяет контролируемым образом заместить небольшое количество ионов Br^- на ионы Cl^- (в нашем случае $\sim 7\,\%$). Допирование улучшает качество кристалла, в том числе за счет пассивации ловушечных состояний. Ионы хлора меньше по размеру и могут лучше "встраиваться" в структуру, заполняя вакансии или дефекты, которые служили бы центрами захвата (ловушками) для электронов и дырок в чистом бромидном перовските. В результате происходит уменьшение плотности глубоких ловушек. При этом может происходить уменьшение нерадиационных рекомбинаций и, как следствие, увеличение времени жизни τ носителей заряда.

Отметим, что рассеяние носителей на полярных оптических фононах является другим важным механизмом, ограничивающим подвижность в кристаллах $CsPbBr_3$ (см., например, [41, 42]). Замещение ионов брома ($M_{Br} \approx 79.9$ а.е.м.) более легкими ионами хлора ($M_{Cl} \approx 35.5$ а.е.м.) приводит к уменьшению эффективной массы μ колеблющихся центров. Одновременно с этим, меньший ионный радиус хлора вызывает сжатие элементарной ячейки, что увеличивает эффективную жесткость связи k. В соответствии с классической моделью гармонического осциллятора ($\omega \propto \sqrt{k/\mu}$), уменьшение массы и рост жесткости приводят к наблюдаемому увеличению частоты собственных колебаний.

Изменение частот фононов уменьшает вероятность их заселенности $n = (\exp(\hbar\omega_{LO}/k_B T) - 1)^{-1}$, что приводит к снижению среднего числа фононов при той же температуре. Вполне уместно ожидать, что наряду с уменьшением плотности глубоких ловушек, при меньшем числе фононов происходит уменьшение вероятности числа их столкновений с носителями заряда. Как результат, при небольшой концентрации хлора может происходить рост подвижности носителей заряда. Дальнейшее замещение более тяжелых ионов Br^- на более легкие Cl^- влечет увеличение электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ). В результате возрастает вероятность рассеяния носителей зарядов на полярных оптических фононах, которое и способствует уменьшению подвижности.

Для детального исследования влияния изовалентного замещения анионов в системе $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$ были проанализированы спектры КР (рис. 4). В исследуемом спектральном диапазоне наблюдаются две основные области активности: доминирующая полоса в интервале $120{-}150\,\text{см}^{-1}$, обусловленная продольными оптическими фононами (LO) первого порядка (комбинация изгибных и растягивающих колебаний октаэдрического каркаса $[PbX_6]^{4-}$), и пик в районе $310\,\text{см}^{-1}$,

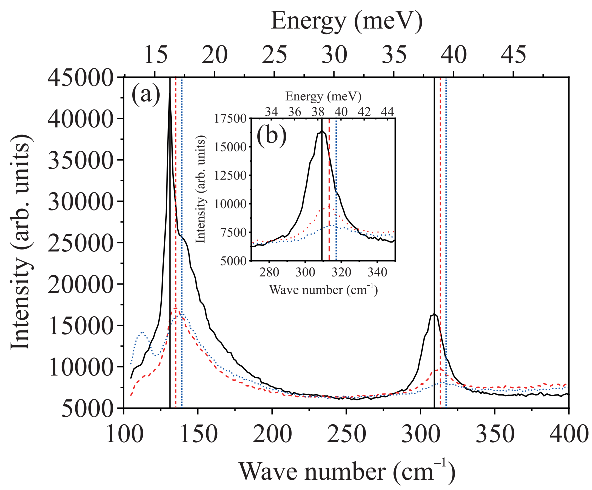

Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры КР кристаллов $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$ для составов с $x = 0$ (сплошная черная линия), $x = 0.07$ (штриховая красная линия) и $x = 0.2$ (пунктирная синяя линия) при температуре 77 K. На вставке к рисунку приведены спектральные линии КР для 2LO-моды при различных значениях x. Пунктирными вертикальными линиями отмечены положения максимумов, демонстрирующие "синий сдвиг" фононного пика при увеличении концентрации хлора

соответствующий рассеянию на двухфононных колебаниях (обертон 2LO-моды). Напомним, что в перовскитах именно LO-моды являются наиболее сильно полярными.

Экспериментальные данные демонстрируют отчетливое смещение фононных мод в область высоких энергий при увеличении молярной доли хлора.

- Для *низкочастотной моды (LO)* энергия фонона возрастает с 16.24 мэВ ($x = 0$) до 16.78 мэВ ($x = 0.07$) и достигает 17.31 мэВ при $x = 0.2$.

- Для *высокочастотной моды (2LO)* наблюдается аналогичная тенденция: от 38.34 мэВ ($x = 0$) до 39.01 мэВ ($x = 0.07$) и далее до 39.41 мэВ при $x = 0.2$.

Таким образом, результаты измерений подтверждают высказанную нами гипотезу, что введение более легких ионов Cl^- приводит к увеличению частоты оптических фононов.

Отметим, что пик для чистого монокристалла $CsPbBr_3$ является самым узким и интенсивным по сравнению с распределениями интенсивностей при добавлении ионов Cl^-. Как известно, в идеально упорядоченном кристалле действуют строгие правила отбора, которые определяют, какие колебательные моды (фононы) могут взаимодействовать со светом. Фотоны видимого света обладают очень малым импульсом по сравнению с масштабами зоны Бриллюэна кристалла. Как правило, в спектрах КР обычно наблюдаются только фононы в центре зоны Бриллюэна (с нулевым или околонулевым импульсом) для чистых монокристаллов. Поскольку импульс света очень мал, это условие требует, чтобы импульс участвующего в рассеянии фонона также был близок к нулю ($k \approx 0$), вследствие выполнения закона сохранения энергии и импульса: $\mathbf{p}_{\text{photon}}^{\text{in}} = \mathbf{p}_{\text{photon}}^{\text{out}} + \mathbf{p}_{\text{phonon}}$. В идеально упорядоченном кристалле правила отбора по импульсу работают как фильтр, пропуская только фононы из центра зоны Бриллюэна. Это обеспечивает узкие и четкие пики в спектре КР, что является признаком высокого структурного совершенства материала.

Анализ формы спектральных линий выявляет резкое падение пиковой интенсивности и существенное увеличение полной ширины на полувысоте при переходе от чистого бромида к смешанным составам. Для монокристалла $CsPbBr_3$ ($x = 0$) основной пик характеризуется минимальной шириной, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве и длительном времени жизни фононов. При введении хлора ($x > 0$) возникает эффект так называемого композиционного беспорядка (compositional disorder) (см., например, [43, 44]). В смешанных кристаллах атомы Br и Cl распределены случайным образом, что нарушает идеальную периодичность решетки. В отличие от идеального кристалла с дальним порядком, где можно предсказать тип атома на любом расстоянии, материал с композиционным беспорядком имеет лишь ближний порядок (определенное среднее окружение), но не дальний. Беспорядок приводит к локальным колебаниям состава и структуры. Даже если усредненная формула соответствует определенному значению параметра смешивания x, в разных микрообластях кристалла концентрация Cl и Br может немного отличаться. Эти флуктуации создают локальные потенциальные ямы и барьеры для носителей заряда. Как результат, это приводит к снижению подвижности переносчиков заряда из-за дополнительного рассеяния на случайных потенциалах (alloy scattering) [45]. При этом происходит ослабление и даже полнейшее нарушение правил отбора, характеризующих идеальный монокристалл. Другими словами, возникает вклад других фононных состояний, присутствующих в зоне Бриллюэна. Это приводит к уширению спектрального пика. Его интенсивность уменьшается, превращаясь из острого резонанса в широкий континуум, отражающий плотность фононных состояний, что и наблюдается для пиков смешанных составов. Кроме того, увеличение ширины запрещенной зоны при добавлении хлора удаляет энергию возбуждающего лазера (633 нм) от условий резонанса, что закономерно снижает сечение Рамановского рассеяния.

Отметим, что в спектре монокристалла $CsPbBr_3$ ($x = 0$) наблюдается характерное "плечо" в области 150 см$^{-1}$, связанное с LO-TO расщеплением, где TO-мода соответствует поперечному оптическому фонону. При введении хлора эта тонкая структура исчезает, формируя широкий аморфноподобный контур, что подтверждает рост локального разупорядочения. Особое внимание заслуживает появление дополнительного пика в области ~ 112 см$^{-1}$ (около 14 мэВ) у образца с $x = 0.2$. Данная особенность может быть обусловлена активацией деформационных мод каркаса $[PbX_6]^{4-}$ или специфических колебаний катиона цезия ("rattling modes").

"Гремящие" моды (rattling modes) – это особый тип низкоэнергетических колебаний кристаллической решетки в материалах с большими полостями, таких как галогенидные перовскиты $CsPbBr_3$ (см., например, дискуссию в [46]). В структуре перовскита ABX_3 (в данном случае $CsPbBr_3$) ион Cs^+ (A-сайт) расположен в относительно большом кубическом или октаэдрическом зазоре, образованном каркасом из соединенных вершинами октаэдров $[PbBr_6]^{4-}$. Вместо того чтобы двигаться коллективно со всей решеткой (как обычные акустические или оптические фононы), ион цезия колеблется почти независимо, как шарик в большой полости. Эти колебания являются локализованными и имеют очень низкую частоту. Они обладают сильным ангармонизмом, то есть потенциальная энергия иона в этой полости не является простой параболой, а имеет сложную форму с множеством минимумов. Это приводит к сильному рассеянию других фононов и электронов. Эти "гремящие" моды Cs^+ взаимодействуют с низкочастотными оптическими и акустическими модами, связанными с вращением и деформацией октаэдров $[PbBr_6]^{4-}$. Такое взаимодействие приводит к эффективному подавлению теплопроводности (поэтому галогенидные перовскиты имеют уникально низкую теплопроводность, сравнимую со стеклом или водой) [47], а также к усилению ЭФВ Фрелиха (см., например, работу [48]).

Значительное искажение решетки при высокой концентрации хлора понижает локальную симметрию до уровня, при котором данные низкоэнергетические колебания начинают давать заметный вклад в спектр КР. Эти изменения в фононной подсистеме прямо указывают на усиление ЭФВ, что является ключевым фактором, ограничивающим подвижность носителей заряда в смешанных перовскитах.

Суммируя, подчеркнем, что детальное понимание фундаментальных механизмов работы перовскитов на основе смешанных галогенидов свинца требует отдельного исследования. Этот вопрос выходит за рамки данной работы и является предметом предстоящей публикации.

Заключение. Предложена эффективная стратегия использования механизма допирования галогенидных перовскитов для управления их электронными свойствами. Данная стратегия основана на усовершенствованном нами методе AVC для выращивания смешанно-галогенидных монокристаллов $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$. Благодаря развитой методике, была достигнута рекордно высокая подвижность электронов $215.2\,см^2\,В^{-1}\,с^{-1}$ для кристаллов, выращенных простым, масштабируемым низкотемпературным методом. Обнаружена немонотонная зависимость между составом галогенидов и электронными свойствами исследуемых кристаллов. Рассмотрены возможные механизмы, объясняющие достижение высокой подвижности для определенной концентрации $x \approx 0.07$ допированных ионов Cl^-. Этот результат выводит метод AVC из разряда простых и дешевых опций в категорию высококонкурентных подходов изготовления монокристаллов "приборного" качества с многообещающими электронными свойствами.

Авторы выражают благодарность А. А. Аверину за измерение спектров комбинационного рассеяния света монокристаллов. Измерения выполнены на оборудовании ЦКП ИФХЭ РАН.

Финансирование работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 23-19-00884).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells", Nat. Photonics **8**, 506 (2014).
2. X. Wang, T. Li, B. Xing, M. Faizan, K. Biswas, and L. Zhang, "Metal Halide Semiconductors beyond Lead-Based Perovskites for Promising Optoelectronic Applications", J. Phys. Chem. Lett. **12**, 10532 (2021).
3. J. Yan, H. Li, M. H. Aldamasy, C. Frasca, A. Abate, K. Zhao, and Y. Hu, "Advances in the Synthesis of Halide Perovskite Single Crystals for Optoelectronic Applications", Adv. Mater. **35**, 2206834 (2023).
4. M. Kulbak, D. Cahen, and G. Hodes, "How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr3 Cells", J. Phys. Chem. Lett. **6**, 2452 (2015).
5. A. F. Akbulatov, L. A. Frolova, N. N. Dremova, I. Zhidkov, V. M. Martynenko, S. A. Tsarev, S. Y. Luchkin, E. Z. Kurmaev, S. M. Aldoshin, K. J. Stevenson, and P. A. Troshin, "Light or Heat: What Is Killing Lead Halide Perovskites under Solar Cell Operation Conditions?", J. Phys. Chem. Lett. **11**, 333 (2020).
6. L. A. Frolova, Q. Chang, S. Y. Luchkin, D. Zhao, A. F. Akbulatov, N. N. Dremova, A. V. Ivanov, E. E. M. Chia, K. J. Stevenson, and P. A. Troshin, "Efficient and stable all-inorganic perovskite solar cells based on nonstoichiometric $Cs_xPbI_2Br_x$ ($x > 1$) alloys", J. Mater. Chem. C **7**, 5314 (2019).
7. C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, J. A. Peters, Z. Liu, M. Sebastian, J. Im, T. C. Chasapis, A. C. Wibowo, D. Y. Chung, A. J. Freeman, B. W. Wessels, and M. G. Kanatzidis, "Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor $CsPbBr_3$: A New Material for High-Energy Radiation Detection", Cryst. Growth Des. **13**, 2722 (2013).
8. Y. He, L. Matei, H. J. Jung, K. M. McCall, M. Chen, C. C. Stoumpos, Z. Liu, J. A. Peters, D. Y. Chung, B. W. Wessels, M. R. Wasielewski, V. P. Dravid, A. Burger, and M. G. Kanatzidis, "High spectral resolution of gammarays at room temperature by

perovskite $CsPbBr_3$ single crystals", Nat. Commun. **9**, 1609 (2018).

9. G. Ermolaev, A. P. Pushkarev, A. Zhizhchenko et al. (Collaboration), "Giant and Tunable Excitonic Optical Anisotropy in Single-Crystal Halide Perovskites", Nano Lett. **23**, 2570 (2023).
10. P. Gostishchev, D. Saranin, L. Luchnikov, D. Muratov, A. Ishteev, M. Voronova, D. Gets, E. Argunov, T. S. Le, S. Didenko, and A. Di Carlo, "Cl-Anion Engineering for Halide Perovskite Solar Cells and Modules with Enhanced Photostability", Solar RRL **7**, 2200941 (2023).
11. I. O. Simonenko, V. A. Kinev, R. G. Nazmitdinov, Y. B. Martynov, A. G. Son, S. A. Kozyukhin, and A. R. Tameev, "Direct X-ray Detectors Based on Halide Perovskites", Nanobiotechnology Reports **20**, 118 (2025).
12. G. Mannino, I. Deretzis, E. Smecca, A. La Magna, A. Alberti, D. Ceratti, and D. Cahen, "Temperature-Dependent Optical Band Gap in $CsPbBr_3$, $MAPbBr_3$, and $FAPbBr_3$ Single Crystals", J. Phys. Chem. Lett. **11**, 2490 (2020).
13. D. N. Dirin, I. Cherniukh, S. Yakunin, Y. Shynkarenko, and M. V. Kovalenko, "Solution-Grown $CsPbBr_3$ Perovskite Single Crystals for Photon Detection", Chem. Mater. **28**, 8470 (2016).
14. Y. Rakita, N. Kedem, S. Gupta, A. Sadhanala, V. Kalchenko, M. L. Böhm, M. Kulbak, R. H. Friend, D. Cahen, and G. Hodes, "Low-Temperature Solution-Grown $CsPbBr_3$ Single Crystals and Their Characterization", Cryst. Growth Des. **16**, 5717 (2016).
15. J.-H. Cha, J. H. Han, W. Yin, C. Park, Y. Park, T. K. Ahn, J. H. Cho, and D.-Y. Jung, "Photoresponse of $CsPbBr_3$ and Cs4PbBr6 Perovskite Single Crystals", J. Phys. Chem. Lett. **8**, 565 (2017).
16. F. Wang, H. Zhang, Q. Sun, A. B. Hafsia, Z. Chen, B. Zhang, Y. Xu, and W. Jie, "Low-Temperature Solution Growth and Characterization of Halogen (Cl, I)-Doped $CsPbBr_3$ Crystals", Cryst. Growth Des. **20**, 1638 (2020).
17. E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, "Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics", Chem. Sci. **6**, 613 (2015).
18. R. E. Beal, D. J. Slotcavage, T. Leijtens, A. R. Bowring, R. A. Belisle, W. H. Nguyen, G. F. Burkhard, E. T. Hoke, and M. D. McGehee, "Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells", J. Phys. Chem. Lett. **7**, 746 (2016).
19. I. O. Simonenko, R. G. Nazmitdinov, and T. N. Vershinina, "Antisolvent-assisted growth of centimeter-scale $CsPbBr_3$ perovskite single crystals: A theory-guided approach", J. Cryst. Growth **678**, 128476 (2026).
20. S. C. Tse, S. W. Tsang, and S. K. So, "Polymeric conducting anode for small organic transporting molecules in dark injection experiments", J. Appl. Phys. **100**, 063708 (2006).
21. A. Many and G. Rakavy, "Theory of transient space-chargelimited currents in solids in the presence of trapping", Phys. Rev. **126**, 1980 (1962).
22. T. G. Liashenko, E. D. Cherotchenko, A. P. Pushkarev, V. Pakštas, A. Naujokaitis, S. A. Khubezhov, R. G. Polozkov, K. B. Agapev, A. A. Zakhidov, I. A. Shelykh, and S. V. Makarov, "Electronic structure of $CsPbBr_{3-x}Cl_x$ perovskites: synthesis, experimental characterization, and DFT simulations", Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 18930 (2019).
23. M. I. Saidaminov, M. A. Haque, J. Almutlaq, S. Sarmah, X.-H. Miao, R. Begum, A. A. Zhumekenov, I. Dursun, N. Cho, B. Murali, O. F. Mohammed, T. Wu, and O. M. Bakr, "Inorganic Lead Halide Perovskite Single Crystals: Phase-Selective Low-Temperature Growth, Carrier Transport Properties, and Self-Powered Photodetection", Adv. Opt. Mater. **5**, 1600704 (2017).
24. J. Song, Q. Cui, J. Li, J. Xu, Yu. Wang, L. Xu, J. Xu, Yu. Dong, T. Tian, H. Sun, and H. Zeng, "Ultralarge all-inorganic perovskite bulk single crystal for high-performance visible-infrared dual-modal photodetectors", Adv. Opt. Mater. **5**, 1700157 (2017).
25. J. Endres, D. A. Egger, M. Kulbak, R. A. Kerner, L. Zhao, S. H. Silver, G. Hodes, B. P. Rand, D. Cahen, L. Kronik, and A. Kahn, "Valence and Conduction Band Densities of States of Metal Halide Perovskites: A Combined Experimental–Theoretical Study", J. Phys. Chem. Lett. **7**, 2722 (2016).
26. H. Zhang, X. Liu, J. Dong, H. Yu, C. Zhou, B. Zhang, Y. Xu, and W. Jie, "Centimeter-Sized Inorganic Lead Halide Perovskite $CsPbBr_3$ Crystals Grown by an Improved Solution Method", Cryst. Growth Des. **17**, 6426 (2017).
27. X.-Y. Miao, T. Qiu, S.-c. Zhang, M.-K. He, Y.-F. Hu, B. Fan, and Z.-Z. Wu, "Air-stable $CsPb_{1-x}Bi_xBr_3$ ($0 \leq x \ll 1$) perovskite crystals: optoelectronic and photostriction properties", J. Mater. Chem. C **5**, 4931 (2017).
28. Z. Fan, J. Liu, W. Zuo, G. Liu, X. He, K. Luo, Q. Ye, and C. Liao, "Solution-Processed MAPbBr3 and CsPbBr3 Single-Crystal Detectors with Improved X-Ray Sensitivity via Interfacial Engineering", Phys. Status Solidi A **217**, 2000104 (2020).
29. F. Wang, R. Bai, Q. Sun, X. Liu, Y. Cheng, S. Xi, B. Zhang, M. Zhu, S. Jiang, W. Jie, and Y. Xu, "Precursor Engineering for Solution Method-Grown Spectroscopy-Grade $CsPbBr_3$ Crystals with High Energy Resolution", Chem. Mater. **34**, 3993 (2022).
30. Y. Cheng, M. Zhu, F. Wang, R. Bai, J. Yao, W. Jie, and Y. Xu, "Precursor solution-dependent secondary

phase defects in $CsPbBr_3$ single crystal grown by inverse temperature crystallization", J. Mater. Chem. A **9**, 27718 (2021).

31. Y. Hua, F. Cui, P. Zhang, G. Zhang, Q. Zhang, and X. Tao, Z. Anorg. Allg. Chem. **648**, e202200025 (2022).
32. D.K. Jarwal, N. Jingar, M. Kulhar, R. Kumar, and A. Bera, "Development of high-performance ultrafast photodetector using $CsPbBr_3$ perovskite single crystal", Sens. Actuators, A **374**, 115451 (2024).
33. J. Peng, C.Q. Xia, Y. Xu, R. Li, L. Cui, J.K. Clegg, L.M. Herz, M.B. Johnston, and Q. Lin, "Crystallization of $CsPbBr_3$ single crystals in water for X-ray detection", Nat. Commun. **12**, 1531 (2021).
34. P. Sujith, M. Pratheek, S.R. Parne, and P. Predeep, "Growth and Characterization of High-Quality Orthorhombic Phase $CsPbBr_3$ Perovskite Single Crystals for Optoelectronic Applications", J. Electron. Mater. **52**, 718 (2023).
35. P. Zhang, G. Zhang, L. Liu, D. Ju, L. Zhang, K. Cheng, and X. Tao, "Anisotropic Optoelectronic Properties of Melt-Grown Bulk $CsPbBr_3$ Single Crystal", J. Phys. Chem. Lett. **9**, 5040 (2018).
36. P. Zhang, Q. Sun, Y. Xu, X. Li, L. Liu, G. Zhang, and X. Tao, "Enhancing Carrier Transport Properties of Melt-grown $CsPbBr_3$ Single Crystals by Eliminating Inclusions", Cryst. Growth Des. **20**, 2424 (2020).
37. H. Yan, G. Cao, J. Wang, C. Zhong, S. Wang, J. Qin, F. Tang, M. Cui, Y. Luo, W. Wang, Y. Zhu, J. Chen, R. Xu, and L. Wang, "Uncovering the modest hole mobility for the intrinsic single crystal $CsPbBr_3$ by variable-temperature time of flight measurement", Appl. Phys. Lett. **126**, 122105 (2025).
38. S.H. Bennett, J. Ghosh, E. Gros-Daillon, F. Lédée, J. Mayén Guillén, J.-M. Verilhac, J. Zaccaro, D.Y. Chung, V. Klepov, M.G. Kanatzidis, and P.J. Sellin, "Charge transport comparison of FA, MA and Cs lead halide perovskite single crystals for radiation detection", Front. Detect. Sci. Technol. **1**, 1249892 (2023).
39. Q. Sun, B. Ge, B. Xiao, F. Li, L. Ji, Z. Yin, J. Guo, J. Tang, C. Zhou, W. Jie, M. Zhu, and Y. Xu, "High-Performance Industrial-Grade $CsPbBr_3$ Single Crystal by Solid–Liquid Interface Engineering", Adv. Sci. **10**, 2302236 (2023).
40. C. Liu, H. Chen, P. Lin, H. Hu, Q. Meng, L. Xu, P. Wang, X. Wu, and C. Cui, "Growth, characterization and photoelectrical properties of orthorhombic and cubic $CsPbBr_3$ single crystals", J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **33**, 24895 (2022).
41. A.D. Wright, C. Verdi, R.L. Milot, G.E. Eperon, M.A. Pérez-Osorio, H.J. Snaith, F. Giustino, M.B. Johnston, and L.M. Herz, "Electron–phonon coupling in hybrid lead halide perovskites", Nat. Commun. **7**, 11755 (2016).
42. C.Q. Xia, J. Peng, S. Poncé, J.B. Patel, A.D. Wright, T.W. Crothers, M.U. Rothmann, J. Borchert, R.L. Milot, H. Kraus, Q. Lin, F. Giustino, L.M. Herz, and M.B. Johnston, "Limits to electrical mobility in lead-halide perovskite semiconductors", J. Phys. Chem. Lett. **12**, 3607 (2021).
43. Y. Liu, J.-Ph. Banon, K. Frohna, Y.-H. Chiang, G. Tumen-Ulzii, S.D. Stranks, M. Filoche, and R. H. Friend, "The Electronic Disorder Landscape of Mixed Halide Perovskites", ACS Energy Lett. **8**, 250 (2023).
44. X. Luo, W. Xu, G. Zheng et al. (Collaboration), "Effects of local compositional heterogeneity in mixed halide perovskites on blue electroluminescence", Matter **7**, 1054 (2024).
45. J.W. Harrison and J.R. Hauser, "Alloy scattering in ternary III–V compounds", Phys. Rev. B **13**, 5347 (1976).
46. J. Lahnsteiner, M. Rang, and M. Bokdam, "Tuning Einstein Oscillator Frequencies of Cation Rattlers: A Molecular Dynamics Study of the Lattice Thermal Conductivity of $CsPbBr_3$", J. Phys. Chem. C **128**, 1341 (2024).
47. W. Lee, H. Li, A.B. Wong, D. Zhang, M. Lai, Y. Yu, Q. Kong, E. Lin, J.J. Urban, J.C. Grossman, and P. Yang, "Ultralow thermal conductivity in all-inorganic halide perovskites", Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **114**, 8693 (2017).
48. L.M. Herz, "Charge-carrier mobilities in metal halide perovskites: fundamental mechanisms and limits", ACS Energy Lett. **2**, 1539 (2017).