

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК CsPbBr₃, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

Л.А. МАТЕВОСЯН¹, С.А. ПЕТРОСЯН², В.П. МКРТЧЯН²,
А.П. АЙВАЗЯН², В.С. АРУТЮНЯН^{2*}

¹Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

²Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: vharut@ysu.am

(Поступила в редакцию 16 апреля 2025 г.)

Проведены рентгенодифракционные и оптико-микроскопические исследования структурных и морфологических свойств поликристаллических перовскитных тонких пленок CsPbBr₃, осажденных методом вакуумного термического испарения. Изучено влияние режима термического отжига осажденных пленок на их фазовый состав, микроструктуру, морфологию и степень кристаллографической текстурированности. Проанализирован характер корреляции между средними размерами зерен и кристаллитов (субзерен) и степенью текстурированности кристаллитов в пленках при изменении режима отжига.

1. Введение

В последние годы растет интерес к синтезу и исследованию структурных, оптических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых перовскитных пленок CsPbBr₃ для их применения в солнечных элементах [1], светодиодах [2], фотодетекторах [3] и некоторых других устройствах [4]. Теоретические [5] и некоторые предварительные экспериментальные результаты [6] предсказывают перспективность использования перовскита CsPbBr₃ для разработки высокоэффективных tandemных солнечных элементов CsPbBr₃/c-Si с эффективностью преобразования энергии $\approx 43\%$, которая намного превышает эффективность преобразования $\approx 28\%$ традиционных силиконовых кремниевых элементов [7].

В технологии изготовления солнечных элементов осажденные пленки CsPbBr₃ подвергаются процессу термического отжига, который является эффективным технологическим методом улучшения структурных характеристик: повышения степени кристалличности, укрупнения зерен и уменьшения плотности границ зерен и дефектов-ловушек в пленке [1, 8]. Как следствие, это приводит к улучшению фотоэлектрических свойств и эффективности преобразования энергии солнечных элементов [1, 8]. Структурные и морфологические свойства поликристаллических перовскитных тонких пленок CsPbBr₃, осажденных методом вакуумного термического испарения, и влияние термического отжига на эти свойства исследованы в ряде работ [1–6, 8–11]. Из анализа результатов этих работ следует, что повышение температуры и времени термического отжига тонких

пленок CsPbBr_3 (толщиной $\sim 300\text{--}600$ нм) соответственно в пределах $\sim 250\text{--}350^\circ\text{C}$ и $\sim 15\text{--}60$ мин приводит к повышению степени кристалличности, сильному увеличению среднего размера зерен и формированию кристаллографической текстуры в этих пленках. Однако, насколько известно авторам данной работы, в литературе (в том числе в публикациях [1–6, 8, 10, 11]) нет данных о характере возможной корреляции между вышеотмеченными структурными и морфологическими характеристиками (степенью кристалличности, средним размером зерен и формированием кристаллографической текстуры), которая возникает как результат процесса термического отжига. Анализ корреляции между структурными и морфологическими характеристиками пленок CsPbBr_3 , подвергнутых термическому отжигу, может способствовать более глубокому пониманию взаимосвязи между термически активированными физическими процессами (релаксация внутренних механических напряжений, аннигиляция и перераспределение точечных дефектов и дислокаций, рекристаллизация) и разработке более управляемых технологических подходов для синтеза пленок с высокой степенью кристалличности и желаемой морфологией.

Целью данной работы является изучение влияния режима термического отжига осажденных пленок CsPbBr_3 на их фазовый состав, микроструктуру, морфологию и степень текстурированности. Также проанализирован характер корреляции между средними размерами зерен и кристаллитов (субзерен) и степенью текстурированности кристаллитов в пленках при изменении режима отжига.

2. Эксперимент

2.1. Синтез и постсинтезный термический отжиг пленок CsPbBr_3

Пленки CsPbBr_3 осаждались на подложки из боросиликатного стекла путем термического совместного испарения порошковых прекурсоров CsBr (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) и PbBr_2 (Sigma-Aldrich, 99,999%) в вакуумной камере под давлением 10^{-5} Торр. Перед процедурой осаждения пленок стеклянные подложки с площадью поверхности $8 \times 8 \text{ мм}^2$ и толщиной 1 мм подвергались очистке с использованием ацетона, изопропилового спирта и деионизированной воды. В процедуре термического совместного испарения вышеуказанных прекурсоров CsBr и PbBr_2 эквивалентные количества PbBr_2 и CsBr загружались в общий резистивно нагреваемый кварцевый тигель (подход испарения из одного источника). Пленки CsPbBr_3 осаждались при комнатной температуре со скоростью ≈ 2 нм/сек до толщины ≈ 600 нм, которая контролировалась временем осаждения. Толщины пленок измерялись из оптических спектров отражения с помощью подхода, примененного в нашей работе [12].

Три идентичных образца осажденных пленок CsPbBr_3 были подвергнуты термическому отжигу в воздушной атмосфере в муфельной печи при температуре 300°C в течение 15, 30 и 60 мин. Выбор температуры 300°C в режимах отжига обусловлен тем, что согласно результатам нашей предыдущей работы [9], в пленках CsPbBr_3 зерна достигают наибольших размеров в результате отжига при температурах $\sim 300^\circ\text{C}$.

2.2. Методы исследования образцов

Фазовый состав, структура и формирование текстуры в осажденных пленках исследованы методом рентгеновской дифракции. Рентгенодифракционные спектры зарегистрированы на дифрактометре МД-10 с источником рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне 2θ углов $15^\circ < 2\theta < 52^\circ$.

Морфологические характеристики осажденных пленок исследованы с помощью оптической микроскопии с использованием поляризационного микроскопа Meiji Techno MT9930L. Оптико-микроскопические изображения (микрофотографии) образцов зарегистрированы с увеличением $400\times$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгенодифракционные измерения

На рис.1а представлены рентгенодифракционные спектры, полученные от неотожженной пленки и пленок, подвергнутых термическому отжигу при температуре 300°C в течение 15, 30 и 60 мин. Зарегистрированные рентгенодифракционные спектры показывают, что все эти пленки содержат только фазу CsPbBr_3 с орторомбической кристаллической решеткой согласно файлу PDF № 18–0364 в интернациональной базе данных JCPDS рентгеновских порошковых дифрактограмм. В этих спектрах наиболее интенсивные дифракционные пики, зарегистрированные примерно с угловыми позициями 21.7 , 30.6 , 34.2 , 37.6 , 43.9 и 49.3° , сформированы соответственно отражающими кристаллографическими атомными плоскостями (110), (200), (210), (211), (202) и (301). Согласно данным в вышеотмеченном файле PDF № 18–0364, самым интенсивным дифракционным пиком от не текстурированного порошка CsPbBr_3 является пик (110). Однако зарегистрированные спектры (рис.1а) показывают, что самым интенсивным дифракционным пиком во всех этих спектрах является пик (200). С учетом этого и из сравнительного анализа спектров (рис.1а) можно сделать следующие предварительные выводы. Как в процессе вакуумного термического осаждения, так и в результате последующего отжига в пленках CsPbBr_3 формируется аксиальная кристаллографическая текстура $\langle 100 \rangle$. Ось этой аксиальной текстуры перпендикулярна к кристаллографическим атомными плоскостям (200) кристаллитов в пленке, которые, в свою очередь, ориентированы параллельно поверхности пленки. Отсюда следует, что нормаль к поверхности пленки совпадает с осью этой аксиальной текстуры и является направлением преимущественной ориентации кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ кристаллитов в пленке. С увеличением времени отжига от 15 до 60 мин в рентгенодифракционном спектре отоженной пленки интенсивность дифракционного пика (200) возрастает, а интенсивность остальных дифракционных пиков уменьшается. Это обусловлено возрастанием степени текстурированности кристаллитов в пленке с увеличением времени отжига. В пленке CsPbBr_3 , подвергнутой наиболее длительному отжигу (60 мин), текстурирована доминирующая часть кристаллитов, т.е. сформирована сильная аксиальная текстура $\langle 100 \rangle$ (рис.1а).

Для приближенной количественной оценки степени текстурированности

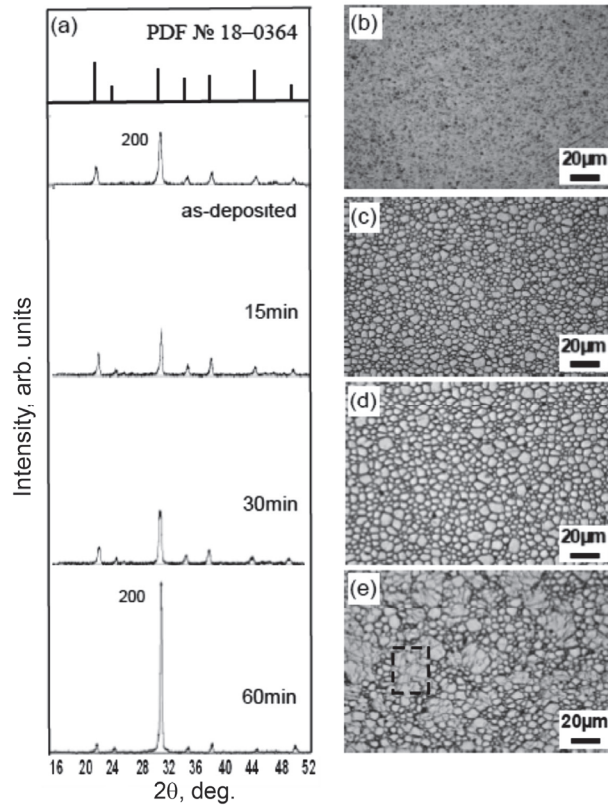


Рис.1. Рентгенодифракционные спектры неотожженной пленки и пленок, подвергнутых термическому отжигу при температуре 300°C в течение 15, 30 и 60 мин, и спектр согласно файлу PDF № 18–0364. Микрофотографии, полученные от (b) неотожженной пленки и пленок, отожженных при температуре 300°C в течение (c) 15, (d) 30 и (e) 60 мин.

кристаллитов в неотожженной и отожженных пленках CsPbBr₃ введем коэффициент текстуры кристаллитов

$$C_t = \frac{I_2}{\sum_1^n I_n}, \quad (1)$$

где I_2 – (в зарегистрированном рентгенодифракционном спектре) интегральная интенсивность дифракционного пика (200), выражающего текстурированность кристаллитов в данной пленке; I_n – интегральная интенсивность n -ого дифракционного пика; в знаменателе выражения (1) суммирование проводится по интегральным интенсивностям всех шести дифракционных пиков (110), (200), (210), (211), (202) и (301) в спектре данной пленки (рис.1a). Интегральная интенсивность n -ого дифракционного пика спектра в первом приближении пропорциональна числу кристаллитов в пленке, которые формируют этот пик [13]. С учетом этого, коэффициент текстуры кристаллитов C_t , заданный в (1), приближенно выражает долю кристаллитов в пленке, которые формируют текстуру. С использованием значений интегральных интенсивностей I_n дифракционных пиков в зарегистрированных спектрах (рис.1a) коэффициент C_t для пленок вычислен из выражения (1), и полученные результаты представлены в табл.1. Полученные данные показывают, что коэффициенты текстуры $C_t = 0.40$ и 0.47 пленок,

Табл.1. Средний размер зерен, средний размер кристаллитов L и коэффициент текстуры кристаллитов C_t в неотожженной и отожженных при температуре 300°C пленках CsPbBr₃

Пленка CsPbBr ₃	Средний размер зерен, мкм	Средний размер кристаллитов L , нм	Коэффициент текстуры кристаллитов C_t
Неотожженная	<0.2	18.2	0.55
Отожиг (15 мин)	5	24.1	0.40
Отожиг (30 мин)	7	22.9	0.47
Отожиг (60 мин)	15	44.6	0.76

отожженных соответственно в течение 15 и 30 мин, меньше, чем коэффициент текстуры $C_t = 0.55$ неотожженной пленки. Для отожженных пленок увеличение времени отжига от 15 до 60 мин приводит к монотонному возрастанию коэффициента C_t от 0.40 до 0.76.

В целях сравнительного анализа выражение (1) может быть также использовано для оценки доли кристаллитов, которые формируют дифракционный пик (200), в не текстурированной пленке или в не текстурированном порошке CsPbBr₃ (т.е. в структурах, у которых функция распределения кристаллографической ориентации кристаллитов изотропна). В этой оценке величина C_t в выражении (1) будет носить смысл коэффициента ориентации кристаллитов, формирующих дифракционный пик (200) в рентгенодифракционном спектре, зарегистрированном от пленки/порошка без текстуры. В качестве такого рентгенодифракционного спектра может быть использован спектр в вышеотмеченном файле PDF № 18–0364 для порошка CsPbBr₃ в интернациональной базе данных JCPDS рентгеновских порошковых дифрактограмм. С использованием значений интегральных интенсивностей I_h дифракционных пиков, приведенных в файле PDF № 18–0364, для не текстурированного порошка CsPbBr₃ из выражения (1) для коэффициента C_t получена оценка ≈ 0.12 . Как и следовало ожидать, значение $C_t \approx 0.12$ значительно меньше значений коэффициентов текстуры кристаллитов C_t , приведенных в табл.1 для текстурированных неотожженной и отожженных пленок CsPbBr₃.

Средний размер кристаллитов L в пленках может быть определен из формулы Шеррера [13]:

$$L = \frac{K \lambda}{B \cos \theta}, \quad (2)$$

где B – это угловая ширина дифракционного пика (в радианах) на полувысоте максимума интенсивности, λ – длина рентгеновского излучения, θ – соответствующий брэгговский угол дифракционного пика, а K – безразмерная константа, примерно равная единице. Для определения среднего размера кристаллитов L в пленках из выражения (2) мы использовали дифракционный пик (200), который во всех спектрах (рис.1а) наиболее интенсивный. В вычислениях по формуле Шеррера использованы следующие данные: $\lambda = 0.15$ нм (длина волны рентгеновского излучения CuK α), $\theta \approx 15.36^\circ$, $B = 0.49, 0.37, 0.39$ и 0.20° , соответственно, для неотожженной пленки и пленок, отожженных в течение 15, 30 и 60 мин, а $K = 1$. Вычисленные значения для среднего размера кристаллитов L приведены в

табл.1. Значения параметра L , приведенные в табл.1, показывают, что средний размер кристаллитов 18.2 нм неотожженной пленки возрастает в результате термического отжига и достигает максимального значения 44.6 нм для наибольшего времени отжига 60 мин. Из этих данных следует, что термический отжиг значительно повышает степень кристалличности пленок CsPbBr_3 . Необходимо отметить, что в использовании выражения (2) вклад микродеформаций в уширение дифракционного пика (200) предполагался пренебрежимо малым. Это предположение с хорошим приближением верно по крайней мере для отожженных образцов, так как процесс термического отжига, как правило, приводит к эффективной релаксации микродеформаций.

3.2. Оптические микрофотографии пленок

На рис.1b–e представлены микрофотографии, полученные от неотожженной (рис.1b) и отожженных (рис.1c–e) пленок CsPbBr_3 . Микрофотография, полученная от неотожженной пленки (рис.1b), не выявила ее зернистую (поликристаллическую) структуру. Это можно объяснить образованием зерен субмикронных размеров – меньших, чем пространственное разрешение оптической микроскопии ~ 0.2 мкм.

Микрофотография, полученная от пленки, отожженной в течение 15 мин (рис.1c), показывает формирование зернистой плотноупакованной структуры со средним размером зерен 5 мкм.

Микрофотография, полученная от пленки, отожженной в течение 30 мин (рис.1d), показывает, что эта пленка обладает зернистой структурой, схожей со структурой пленки, отожженной в течение 15 мин (рис.1c). Однако в пленке, отожженной в течение 30 мин, средний размер зерен больше и составляет 7 мкм.

Как видно из микрофотографии, полученной от пленки, отожженной в течение 60 мин (рис.1e), она обладает более сложной микроструктурой, чем пленки, отожженные в течение 15 и 30 мин (рис.1c и рис.1d). Основное видимое отличие в микроструктурах отожженных пленок заключается в следующем. Границы зерен в пленках, отожженных в течение 15 и 30 мин (рис.1c и рис.1d), видимы с одинаковым четким контрастом, в то время как в пленке, отожженной в течение 60 мин (рис.1e), можно различить границы зерен двух типов. Границы зерен первого типа видимы с четким контрастом, в то время как границы зерен второго типа имеют слабо выраженный контраст. В качестве примера, на микрофотографии (рис.1e) выделена прямоугольная область пленки, в которой границы зерен видимы со слабо выраженным контрастом. С более слабым контрастом на микрофотографии проявляются границы тех смежных зерен, которые были подвержены более сильному (т.е. более плотному) спеканию в результате коалесценции. Такое сильное спекание смежных зерен в пленке, отожженной в течение 60 мин, можно интерпретировать как процесс эффективного укрупнения зерен в результате их термически активированной коалесценции. Укрупнение зерен в термически отожженных тонких пленках CsPbBr_3 по механизму коалесценции зерен было выявлено, в частности, на электронно-микроскопических изображениях, полученных в работе [3]. Как и оптическая микрофотография на рис.1e, эти электронно-микроскопические изображения показывают формирование двух типов

границ зерен: высококонтрастных границ зерен между зернами, сформировавшимися в результате коалесценции малых зерен (субзерен), и слабоконтрастных границ зерен между субзернами.

На микрофотографиях неотожженной (рис.1b) и отожженных (рис.1с–е) пленок малые темные пятна с размерами в интервале $\sim 1\text{--}3\text{ мкм}$ – это сквозные поры. Образование таких сквозных пор наиболее вероятно в тонких пленках с толщинами порядка сотен нанометров, в которых зерна имеют столбчатую форму [1, 2]. В пленке с такой структурой размер зерен в направлении, перпендикулярном к поверхности пленки, совпадают с толщиной самой пленки. На рис.2 приведены микрофотографии пленки CsPbBr_3 (отжиг в течение 60 мин), которые получены от определенной области этой пленки по схемам отражения и прохождения падающего светового излучения. На рис.2a приведены микрофотографии, полученной от этой области пленки по схеме отражения падающего светового излучения (рис.2a), сквозные поры наблюдаются в виде малых темных пятен, некоторые из которых указаны стрелками. На рис.2b представлена микрофотография, полученная от той же области пленки по схеме прохождения светового излучения, которое падало на пленку CsPbBr_3 со стороны стеклянной подложки и сформировало оптическое изображение обратной поверхности пленки (т.е. поверхности пленки, смежной с поверхностью осаждения подложки). Микрофотография на рис.2b выявляет те же самые сквозные поры, которые наблюдаются на микрофотографии,

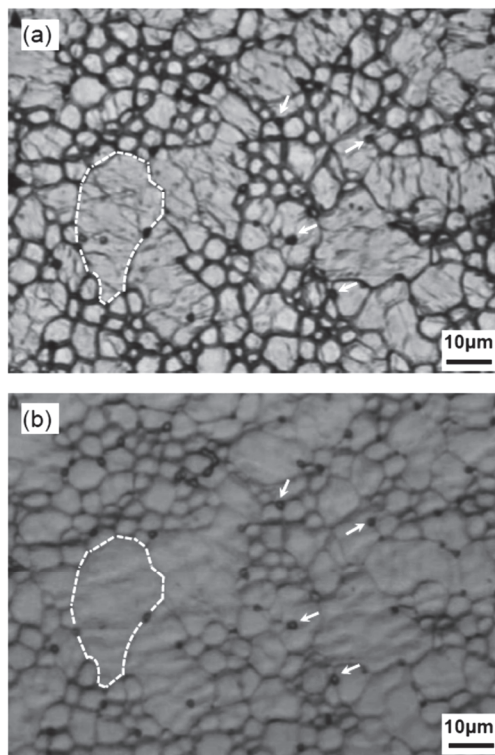


Рис.2. Оптические микрофотографии пленки CsPbBr_3 (отжиг 60 мин), полученные по схемам (a) отражения и (b) прохождения падающего светового излучения. Стрелки указывают на одни и те же сквозные поры, наблюдаемые на микрофотографиях по схемам (a) отражения и (b) прохождения.

полученной по схеме отражения падающего светового излучения (рис.2а). Однако по сравнению с темным контрастом изображений сквозных пор на микрофотографии по схеме отражения (рис.2а) на микрофотографии по схеме прохождения (рис.2б) эти поры наблюдаются в более светлом контрасте. Это обусловлено более слабым поглощением светового излучения, формирующего изображение сквозной поры по схеме прохождения. Сравнение микрофотографий на рис.2 также показывает, что конфигурация границ зерен на свободной поверхности пленки CsPbBr_3 (рис.2а) практически совпадает с конфигурацией границ зерен на обратной поверхности пленки (рис.2б). Причем в этих конфигурациях совпадают как границы зерен, видимые со слабым контрастом, так и границы зерен, видимые с более сильным контрастом. Из вышеприведенных результатов следует, что в этой пленке CsPbBr_3 сформирована столбчатая зернистая структура, в которой границы зерен ориентированы перпендикулярно к поверхности пленки. Поэтому внешние поверхности столбчатых зерен пленки имеют одинаковые конфигурации на обеих ее поверхностях. В качестве примера, на микрофотографиях (рис.2а,б) замкнутыми штриховыми кривыми выделены обе внешние поверхности одного и того же столбчатого зерна, сформировавшегося в результате коалесценции некоторых зерен.

Оптические микрофотографии, полученные от неотожженной и отожженных (отжиг в течение 15 и 30 мин) пленок CsPbBr_3 по схемам отражения и прохождения падающего светового излучения показывают, что эти пленки также обладают столбчатой зернистой структурой.

Измеренные из микрофотографий (рис.1б–е) средние размеры зерен пленок приведены в табл.1. Эти данные показывают значительное укрупнение размеров зерен, обусловленное термическим отжигом, и монотонное возрастание среднего размера зерен пленки с увеличением длительности процесса отжига.

3.3. Корреляция между средними размерами зерен и кристаллитов и степенью текстурированности кристаллитов в пленках

Из сравнения данных в табл.1, полученных для размеров зерен и кристаллитов в исследуемых пленках CsPbBr_3 , следует, что в контексте данного исследования понятия «кристаллит» и «зерно» пленки физически не идентичны из-за большой разницы размеров. Более того, полученные результаты указывают на то, что кристаллиты являются составными частями индивидуальных зерен пленки. Как правило, зерна синтезированных поликристаллических порошков состоят из кристаллитов, у которых произвольная ориентация. Однако при осаждении (на подложках) тонких поликристаллических пленок и, в частности, пленок CsPbBr_3 может наблюдаться формирование кристаллографической текстуры и при комнатной температуре (т.е. без применения термического отжига) [14, 15]. Формирование такой текстуры обуславливается процессами роста пленки и известно как ростовая текстура [16]. В этом контексте, формирование аксиальной текстуры $\langle 100 \rangle$ в неотожженной пленке (табл.1) может быть либо предопределено ориентационным ростом кристаллических зародышей CsPbBr_3 на поверхности подложки (в начальной стадии вакуумного термического осаждения), либо обусловлено ориентационным ростом кристаллитов в зернах пленки (в последующей стадии осаждения) [17]. Оба вышеотмеченных механизма формирования

текстуры обусловлены анизотропией в поверхностной энергии кристаллографических поверхностей кристаллитов CsPbBr_3 [18–20]. Движущей силой формирования текстуры в пленках CsPbBr_3 (так и в тонких пленках других материалов с анизотропией кристаллографических поверхностей кристаллитов) является минимизация поверхностной энергии пленки и энергии границы раздела пленка–подложка в процессе роста пленки [17]. Поэтому формирование аксиальной текстуры $\langle 100 \rangle$ в неотожженной и отожженных пленках CsPbBr_3 (табл. 1) обусловлено наименьшей поверхностной энергией кристаллографических поверхностей (100) (по сравнению с поверхностной энергией других возможных кристаллографических поверхностей) кристаллитов CsPbBr_3 [18–20]. Одним из важных факторов, которыми обусловлено сильное изменение структурных и морфологических параметров в пленках CsPbBr_3 в результате термического отжига (табл. 1), является большое различие коэффициентов термического расширения CsPbBr_3 и боросиликатной стеклянной подложки, равных соответственно 1.2×10^{-4} [21] и $3.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [22]. Такое существенное различие коэффициентов термического расширения пленки CsPbBr_3 и боросиликатной стеклянной подложки при достаточно высоких температурах отжига приводит к возникновению на границе раздела пленка–подложка и, как следствие, в объеме самой пленки больших термических деформаций [17]. В процессе рекристаллизации пленок эти термические деформации вносят существенный вклад в значительное возрастание средних размеров зерен и кристаллитов и степени текстурированности кристаллитов в отожженных пленках CsPbBr_3 , по сравнению с величинами этих параметров в неотожженной пленке (табл. 1).

Данные, приведенные в табл. 1, показывают определенную корреляцию между структурными и морфологическими характеристиками пленок CsPbBr_3 при изменении режима отжига. С возрастанием времени отжига пленок от 15 до 60 мин средний размер зерен и кристаллитов (субзерен) увеличивается и достигает максимальных величин, равных соответственно 15 мкм и 44.6 нм. Изменение степени текстурированности кристаллитов в пленках (C_t) в зависимости от времени отжига проявляет более сложный характер. Для времени отжига 15 мин коэффициент текстуры $C_t = 0.4$ несколько уменьшается по сравнению с величиной этого параметра для неотожженной пленки $C_t = 0.55$. С возрастанием времени отжига от 15 до 60 мин коэффициент текстуры монотонно возрастает и достигает максимального значения $C_t = 0.76$ для наибольшего времени отжига пленки 60 мин. Таким образом, данные табл. 1 показывают, что для всех трех исследованных параметров (средний размер зерен, средний размер кристаллитов и коэффициент текстуры кристаллитов) в целом прослеживается тенденция возрастания при увеличении длительности отжига пленки.

Для пленки CsPbBr_3 , отожженной в течении 60 мин, вышеотмеченные морфологические и структурные параметры достигли наибольших величин (табл. 1), благодаря чему степень кристалличности в этой пленке наибольшая, а плотность границ зерен наименьшая. Это может обеспечить существенное улучшение оптических и фотоэлектрических свойств отожженной в течении 60 мин пленки CsPbBr_3 , по сравнению с неотожженной пленкой [1, 8].

4. Заключение

Неотожженная пленка и пленки, подвергнутые термическому отжигу при температуре 300°C в течение 15, 30 и 60 мин, содержат только фазу CsPbBr₃ с орторомбической кристаллической решеткой. Все исследованные пленки обладают столбчатой зернистой структурой.

При использованных режимах термического отжига пленок CsPbBr₃ имело место сильное укрупнение размера зерен и кристаллитов (субзерен), а также резкое уменьшение плотности сквозных пор. Это обуславливает значительное повышение степени кристалличности пленок, благодаря процессу термического отжига.

Как в неотожженной пленке, так и в пленках, подвергнутых термическому отжигу, формируется кристаллографическая аксиальная текстура <100> кристаллитов (субзерен), ось которой перпендикулярна к поверхности пленки. Формирование текстуры <100> в пленках CsPbBr₃ обусловлено наименьшей поверхностной энергией кристаллографических поверхностей (100) (по сравнению с поверхностной энергией других возможных кристаллографических поверхностей) кристаллитов CsPbBr₃.

Для всех исследованных морфологических и структурных параметров пленок CsPbBr₃ (средний размер зерен, средний размер кристаллитов и коэффициент текстуры кристаллитов) в целом прослеживается тенденция возрастания при увеличении длительности отжига пленки.

При отжиге пленки CsPbBr₃ в течении 60 мин исследованные морфологические и структурные параметры достигают наибольших величин (табл.1). Благодаря этому, степень кристалличности в этой пленке наибольшая, а плотность границ зерен наименьшая, по сравнению с соответствующими характеристиками остальных исследованных пленок CsPbBr₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lei, F. Gao, H. Wang, J. Li, J. Jiang, X. Wu, R. Gao, Z. Yang, S. Liu. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **187**, 1 (2018).
2. T. Bai, S. Wang, L. Bai, K. Zhang, C. Chu, L. Yi. Nanoscale Res. Lett., **17**, 69 (2022).
3. P. Cheng, Z. Liu, R. Kang, J. Zhou, X. Wang, J. Zhao, Z. Zuo. ACS Omega, **8**, 26351 (2023).
4. J.H. Park, Y.S. Yoon, J.Y. Kim. EcoMat., **5**, 12407 (2023).
5. P. Yang, P. Liu, S. Ullah, J. Wang, L. Liu, S.E. Yang, H. Guo, L. Wang, Y. Chen. Solar Energy, **216**, 145 (2021).
6. W. Yan, L. Mao, P. Zhao, A. Mertens, S. Dottermusch, H. Hu, Z. Jin, B.S. Richards. Optics Express, **28**, 15706 (2020).
7. J. Pastuszak, P. Wegierek. Materials, **15**, 5542 (2022).
8. T. Xiang, Y. Zhang, H. Wu, J. Li, L. Yang, K. Wang, J. Xia, Z. Deng, J. Xiao, W. Li, Z. Ku, F. Huang, J. Zhong, Y. Peng, Y.B. Cheng. Sol. Ener. Mater. Sol. Cells, **206**, 110317 (2020).
9. V. Harutyunyan, L. Matevosyan, V. Mkrtchyan, G. Pluzyan, S. Petrosyan, A.Tokmajyan. Conf. Microwave & THz Technol., Wireless Communic. Optoelectr., September 20–21, 2024, Yerevan, IRPhE2024EL6.

10. **Y. Duan, G. Zhao, X. Liu, J. Ma, S. Chen, Y. Song, X. Pi, X. Yu, D. Yang, Y. Zhang, F. Guo.** Appl. Surf. Sci., **562**, 150153 (2021).
11. **Y. Zhang, F. Sheng, H. Zhang, X. Ding, L. Zhi, Y. Li, X. Cao, X. Cui, J. Wei.** ACS Appl. Energy Mater., **6**, 12190 (2023).
12. **Z. Gevorkian, L. Matevosyan, K. Avjyan, V. Harutyunyan, E. Aleksanyan, Kh. Manukyan.** Mater. Res. Express, **7**, 016408 (2020).
13. **B.E. Warren.** X-Ray Diffraction. Dover Publication, New York, 1990.
14. **K.C. Yeh, C.H. Chan.** Sci. Reports, **14**, 3351 (2024).
15. **G. Tong, T. Chen, H. Li, L. Qiu, Z. Liu, Y. Dang, W. Song, L.K. Ono, Y. Jiang, Y. Qi.** Nano Energy, **65**, 104015 (2019).
16. **V. Yu. Novikov.** Acta Mater., **47**, 1935 (1999).
17. **C.V. Thompson, R. Carel.** Mater. Sci. Engin. B, **32**, 211 (1995).
18. **J. Liu, K. Song, Y. Shin, X. Liu, J. Chen, K.X. Yao, J. Pan, C. Yang, J. Yin, L.J. Xu, H. Yang, A.M. El-Zohry, B. Xin, S. Mitra, M.N. Hedhili, I.S. Roqan, O.F. Mohammed, Y. Han, O.M. Bakr.** Chem. Mater., **31**, 6642 (2019).
19. **Y. Yang, C. Hou, T.X. Liang.** Phys. Chem. Chem. Phys., **23**, 7145 (2021).
20. **Z.X. Lin, F. Gao, H. Chen, J.Y. Lei, Z. Yang, J.W. Cai, P.J. Wang, M.O. Wang.** RSC Adv., **10**, 4211 (2020).
21. **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, M.G. Kanatzidis.** Cryst. Growth Des., **13**, 2722 (2013).
22. **M.M.R.A. Lima, R.C.C. Monteiro, M.P.F. Graca, M.G. Ferreira da Silva.** J. Alloys Comp., **538**, 66 (2012).

X-RAY DIFFRACTION AND OPTICAL MICROSCOPY INVESTIGATIONS OF THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF CsPbBr₃ FILMS DEPOSITED BY VACUUM THERMAL EVAPORATION

L.A. MATEVOSYAN, S.A. PETROSYAN, V.P. MKRTCHYAN,
A.P. AYVAZIAN, V.S. HARUTYUNYAN

In this work, X-ray diffraction and optical microscopy investigations of the structural and morphological properties of polycrystalline perovskite CsPbBr₃ thin films, deposited by the vacuum thermal evaporation method, were carried out. The influence of the thermal annealing regime of deposited films on their phase composition, microstructure, morphology, and degree of crystallographic texturing was studied. The character of the correlation between the average sizes of grains and crystallites (subgrains) and the degree of texturing of crystallites in films with variation of the annealing regime was analyzed.