

**ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ, ФИЗИКА ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА /
CHEMICAL PHYSICS, COMBUSTION AND EXPLOSION, PHYSICS OF EXTREME CONDITIONS OF MATTER**

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.116>

**ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ PБ АТОМАМИ GE НА СТАБИЛЬНОСТЬ ГИБРИДНЫХ
ПЕРОВСКИТОВ CSFAPbI₃ К МОЩНЫМ ПОТОКАМ ЭЛЕКТРОНОВ**

Научная статья

Кухаренко А.И.^{1,*}, Устинова М.И.², Чолах С.О.³, Трошин П.А.⁴, Жидков И.С.⁵

¹ ORCID : 0000-0002-2416-6377;

² ORCID : 0000-0002-6726-2457;

³ ORCID : 0000-0002-9313-6614;

⁴ ORCID : 0000-0001-9957-4140;

⁵ ORCID : 0000-0001-8727-4730;

^{1,3} Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация

^{2,4} Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Российская Федерация

⁵ Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (a.i.kukharenko[at]urfu.ru)

Аннотация

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовалось влияние потоков электронов с энергией 8,5 МэВ на стабильность перовскита CsFAPbI₃ с частично заменой 1% Pb атомов свинца атомами Ge (CsFAPbGeI₃). Замена приводит к низкоэнергетическому сдвигу края валентной зоны, что должно привести к уменьшению ширины запрещенной зоны материала. Атомы Ge способны занимать позиции Pb в структуре перовскита, но при этом искажается кристаллическая решетка. При облучении электронами происходит разложение FA-катиона, а в химическом составе CsFAPbGeI₃ по сравнению с исходным CsFAPbI₃ уменьшается концентрация свинца, что говорит об изменении химического состава поверхностного слоя за счет миграции на поверхность продуктов разложения FA-катионов и выбитых из своих позиций в решетке перовскита атомов Cs, I и Ge.

Ключевые слова: РФЭС, перовскитные солнечные ячейки, облучение электронами.

**INFLUENCE OF PARTIAL SUBSTITUTION OF PB BY GE ATOMS ON THE STABILITY OF CSFAPbI₃ HYBRID
PEROVSKITES TO STRONG ELECTRON FLUXES**

Research article

Kukharenko A.I.^{1,*}, Ustinova M.I.², Cholakh S.O.³, Troshin P.A.⁴, Zhidkov I.S.⁵

¹ ORCID : 0000-0002-2416-6377;

² ORCID : 0000-0002-6726-2457;

³ ORCID : 0000-0002-9313-6614;

⁴ ORCID : 0000-0001-9957-4140;

⁵ ORCID : 0000-0001-8727-4730;

^{1,3} Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

^{2,4} Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russian Federation

⁵ Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author (a.i.kukharenko[at]urfu.ru)

Abstract

The influence of electron flow with energy of 8.5 MeV on the stability of perovskite CsFAPbI₃ with partial replacement of 1% Pb lead atoms by Ge atoms (CsFAPbGeI₃) has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The substitution leads to a low-energy shift of the valence band edge, which should lead to a decrease in the forbidden bandwidth of the material. Ge atoms are able to occupy Pb positions in the perovskite structure, but the crystal lattice is distorted. At irradiation by electrons FA-cation decomposition occurs, and in the chemical composition of CsFAPbGeI₃ in comparison with the initial CsFAPbI₃ the concentration of lead decreases, which indicates a change in the chemical composition of the surface layer due to the migration to the surface of the decomposition products of FA-cations and atoms of Cs, I and Ge removed from their positions in the perovskite grid.

Keywords: XPS, perovskite solar cells, electron irradiation.

Введение

Солнечные батареи широко применяются в качестве источника энергии для орбитальных космических аппаратов. При использовании ячеек в космическом пространстве на первый план выходит вопрос стабильности фотоэлектрических панелей, поскольку он определяет срок службы космических аппаратов на орбите. Перовскитные солнечные ячейки демонстрируют превосходную радиационную стойкость по сравнению с кремниевыми или космическими солнечными элементами с тройным соединением, а также обладают эффектом восстановления и

самовосстановления после воздействия, что делает их особенно интересными для применения на орбитах с сильным облучением [1]. Кроме того, есть значительный потенциал для дальнейшего повышения радиационной стабильности перовскитных солнечных батарей за счет направленного дизайна новых материалов и архитектуры фотовольтаических устройств.

В последние годы среди огромного класса перовскитных солнечных батарей органо-неорганические галогенидные перовскиты стали бесспорным лидером в исследовании фотоэлектрических устройств благодаря дешевизне исходного сырья, простоте технологии изготовления и отличным оптоэлектронным свойствам. Органо-неорганический галогенидный перовскит представляет трёхкомпонентную ABX_3 -систему, в которой A^+ – одновалентный органический катион большого радиуса ($CH_3NH_3^+$ (MA), $NH_2CHNH_2^+$ (FA) и др. органические группы) или неорганический катион Cs^+ , B^{2+} – катион двухвалентного металла (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}) и X^- – представляет собой галогенид-ион (I, Br, Cl). Благодаря оптимизации состава эффективность преобразования энергии в этих материалах неуклонно растёт с 3,8% до 26,1% [2], что указывает на высокий потенциал их коммерческого применения. Хотя перовскитные материалы обладают хорошими фотоэлектрическими свойствами, они имеют плохую стабильность главным образом потому, что органические катионы A^+ обладают слабым кулоновским взаимодействием с неорганическими группами.

Композиционная инженерия считается одним из наиболее многообещающих подходов к изменению свойств сложных галогенидов свинца и, в частности, повышению их стабильности [3]. Повысить химическую стабильность перовскитных материалов, сохраняя или даже улучшая их фотоэлектрические свойства, можно заменяя ионы в позициях A^+ , B^{2+} или X^- или используя многокомпонентные (мультикатионные, мультианионные) перовскитные составы. Одним из таких материалов является перовскит на основе йодида свинца формамидиния $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ ($CsFA PbI_3$), в котором позиции органического A-катиона (FA) частично замещены атомами цезия. $CsFA PbI_3$ по сравнению с другими органическими перовскитами характеризуется лучшей термической стабильностью [4]. А небольшая добавка одновалентного катиона Cs стабилизирует структуру перовскита и эффективно повышает производительность устройства [5]. В составе $CsFA PbI_3$ в позиции B-катиона находятся ионы Pb^{2+} . К сожалению, замена токсичного и окислительно-восстановительного свинца другими элементами пока не дала желаемого результата. Например, полная замена Pb^{2+} катионами щелочноземельных металлов (Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}) приводит к значительному увеличению энергетической щели до 3 эВ [6], что делает их практически непригодными в качестве поглотителей света для фотоэлектрических устройств. Тем не менее частичная замена свинца может рассматриваться как компромисс, который может обеспечить сбалансированные оптоэлектронные свойства материала в сочетании с повышенной стабильностью и биологической безопасностью.

В качестве альтернативной замены свинца в составе перовскитов перспективными считаются Sn, Bi, Sb и Ge [7], [8], [9]. В настоящее время исследования касаются перовскитов на основе Sn с частичной заменой Bi, Sb и Ge [10]. Менее изученными пока остаются перовскиты с заменой Pb на Ge. В настоящей работе рассматривается влияние модификации $CsFA PbI_3$ путем замены 1% Pb атомами Ge на радиационную стойкость материала при воздействии высокоэнергичных пучков электронов, имитирующих радиационные потоки в космическом пространстве.

Методы и принципы исследования

Соединения со структурой перовскита $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}Ge_xI_3$ ($x = 0$ и $0,01$) получались из порошков CsI (осч. 99,999%, Sigma Aldrich), FAI (Функциональные органические материалы, РФ), PbI_2 (осч., Функциональные органические материалы, РФ) и GeI_2 (осч., Функциональные органические материалы, РФ) для достижения концентрации $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_3$ 1,3 ммоль на 1,0 мл смешанного растворителя на основе N,N-диметилацетамида (99% безводный, Acros Organics) и диметилсульфоксида (99% безводный, Sigma Aldrich), взятых в объемном соотношении 9:1. Для РФЭС исследований пленки наносили на подложки из оксида олова, легированный фтором (FTO), а для исследований методами оптической и люминесцентной спектроскопии использовался полиэтилентерефталат (ПЭТ). Размер подложек составлял 25×25 мм. Пленки наносились путем капания 55 мкл раствора прекурсора при 3600 об/мин и закалки антирастворителем толуола (100 мкл) через 20 с после начала вращения с последующим дополнительным вращением в течение 15 с для пленки сушили, а затем сразу же отжигали при 120 °C в течение 5 мин. Все процедуры, включая приготовление раствора прекурсора и осаждение пленки, проводили в перчаточном боксе с азотом.

Для облучения мощными потоками электронов использовался ускоритель УЭЛР-10-10С. Средний ток пучка электронов составлял 200 мкА с охлаждением пакетов с образцами с помощью потока воздуха. Ток измерен по индукционному датчику, откалиброванному по методу измерения тока при полном поглощении пучка в металлической мишени. Наиболее вероятная энергия электронов составляет 8,5 МэВ, получена по методу измерения зависимости поглощенной дозы при разной глубине проникновения пучка в алюминии с помощью плёночных дозиметров СО ПД(Ф) Р-5/50. Равномерность поля облучения измерена с помощью плёночных дозиметров СО ПД(Ф) Р-5/50, расположенных на поле облучения. Равномерность не хуже 5% гарантируется на участке 60×8 см.

UV-VIS спектры тонких перовскитных пленок регистрировались с помощью двухканального оптоволоконного спектрометра Avantes AvaSpec-2048 с двумерным матричным фотодетектором.

Спектры фотолюминесценции измерялись с использованием оптоволоконного спектрометра Ocean Optics OIQE-SET-02121 с охлаждаемым высокочувствительным детектором.

Измерения рентгеновских фотоэлектронных (РФЭ) спектров выполнены на спектрометре PHI 5000 VersaProbe (Physical Electronics) с монохроматизированным Al K α излучением (1486,6 эВ), размером рентгеновского пучка 200 мкм и энергетическим разрешением не хуже 0,5 эВ. Все измерения проводились в вакууме не хуже 10^{-7} Па. Спектры обрабатывались и анализировались в программе ULVAC-PHI MultiPak Software v. 9.9.0.8. Остаточный фон учитывался по методу Ширли. Все спектры калибровались по положению 1s-уровня углерода 285 эВ.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены обзорные РФЭ спектры $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ (CsFAPbI_3) и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ge}_{0,01}\text{I}_3$ (CsFAPbGeI_3) перовскитов до и после облучения электронами с флюэнсом $\Phi = 10^{16} \text{ e/cm}^2$. В табл. 1 представлены составы поверхности (в ат.%) перовскитов, полученные на основе анализа приведенных обзорных спектров.

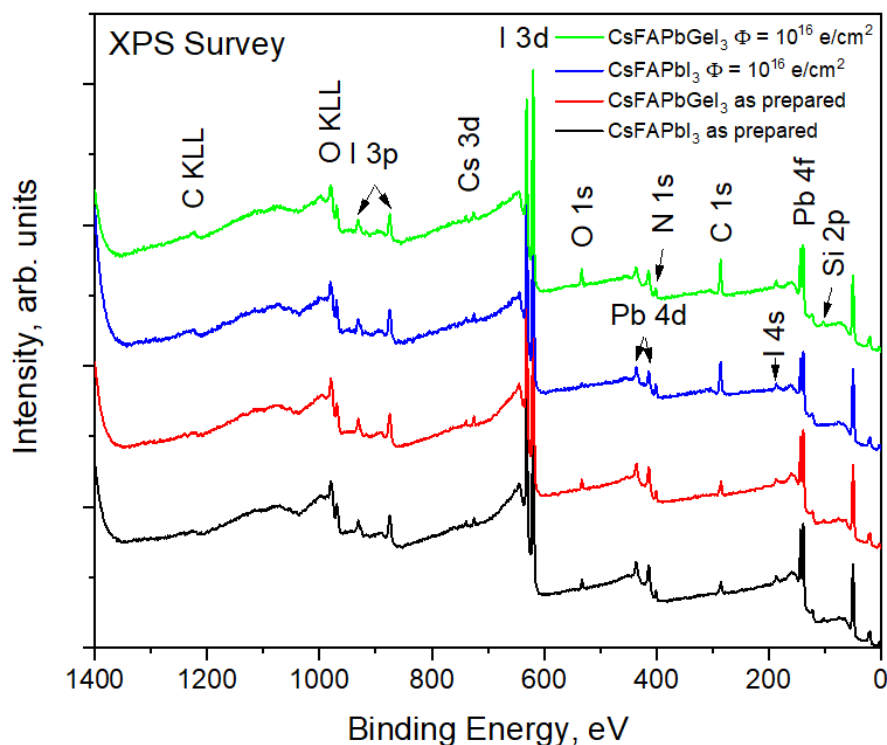


Рисунок 1 - Обзорные РФЭ-спектры $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ge}_{0,01}\text{I}_3$ до и после облучения электронами
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.116.1>

Таблица 1 - Химические составы поверхностей $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ge}_{0,01}\text{I}_3$ перовскитов до и после облучения электронами

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.116.2>

Образец	Флюэнс	C	O	N	Pb	I	Cs	Si	I:Pb	N:Pb	Cs:Pb
CsFA PbI_3	0	51,1	9,8	9,4	7	17,2	0,3	5,2	2,45	1,34	0,04
CsFA PbI_3	10^{16} e/cm^2	35,4	8,3	13	11	27	0,3	5,0	2,45	1,18	0,03
CsFA PbGe I_3	0	34,7	9,9	12,9	10,7	26,0	0,4	5,3	2,43	1,21	0,04
CsFA PbGe I_3	10^{16} e/cm^2	57,3	7,4	10,2	5,4	14,8	0,4	4,5	2,74	1,89	0,08

В $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ge}_{0,01}\text{I}_3$ сигнал от атомов Ge отсутствует. Учитывая, что в образцах только 1% атомов свинца замещался атомами Ge. Такие концентрации атомов германия находятся за гранью чувствительности метода РФЭС. Тем не менее влияние атомов Ge можно оценить путем сравнения данных по CsFAPbGeI_3 с данными по CsFAPbI_3 .

Для анализа влияния облучения электронами и частичного замещения Pb^{2+} катионами Ge^{2+} на энергетику связей были изучены основные РФЭ спектры (рис. 2) исходных и облученных CsFAPbGeI_3 и CsFAPbI_3 . В образцах CsFAPbI_3 без добавки Ge после облучения электронами отношение I:Pb не изменяется (табл. 1), что говорит о том, что радиационные дефекты в виде вакансий свинца не образуются. Это подтверждается измерениями основных РФЭ спектров Pb 4f, на которых видно, что положение пика остается прежним (рис. 2 e, черная кривая). Тем не менее воздействие пучка электронов приводит к разрешению органического катиона FA ($\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$). В РФЭ спектрах C 1s (рис. 2 b) и N 1s (рис. 2 d) образцов CsFAPbI_3 наблюдается исчезновения полос, соответствующих

азотно-углеродным связям в катионе FA. При этом уменьшается концентрация азота относительно концентрации свинца с 1,3 до 1,2 (табл. 1). Вероятно, разрушение органического катиона оказывает влияние на ионы йода и цезия. Так в РФЭ спектре I 3d наблюдается сдвиг пика с максимумом 619,4 эВ в сторону меньших энергий связи до 618,9 эВ (рис. 2 f, черная и синяя кривая). Аналогичная картина прослеживается по спектрам Cs 3d (рис. 2 с, черная и синяя кривая). Таким образом, облучение электронами $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ приводит к разрушению органического катиона FA, которое сопровождается перестройкой кристаллической решетки перовскита вблизи ионов цезия и йода. В свою очередь, радиационные повреждения материала влияют на электронную структуру валентной полосы в области 0–4 эВ (на вставке рис. 2 а), максимум которой смещается в область малых энергий. При этом на величину сдвига большее влияние оказывает облучение электронами, чем замещение части Pb атомами Ge.

В образцах $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ge}_{0,01}\text{I}_3$ влияние Ge проявляется в смещении положения пика в спектре Pb 4f (рис. 2 е, красная кривая). Можно предположить, что замена 1% атомов свинца атомами германия приводит к искажению кристаллической решетки повышая дефектность в области В-катионов. Действительно, после облучения электронами CsFAPbGeI_3 в РФЭ спектрах валентной полосы (рис. 2 а), углерода (рис. 2 б), цезия (рис. 2 с), азота (рис. 2 д) и йода (рис. 2 ф) наблюдается те же самые изменения, что в CsFAPbI_3 . Однако, в отличие от CsFAPbI_3 в перовските с добавкой Ge существенно изменяется соотношения концентраций I:Pb, N:Pb и Cs:Pb. Увеличение концентрации азота, йода и цезия может указывать на уменьшение концентрации свинца, т.е. возникновению дефектов в виде вакансий свинца. Однако учитывая массу атомов свинца, формирование подобных дефектов по ударному механизму при облучении потоками электронов маловероятно.

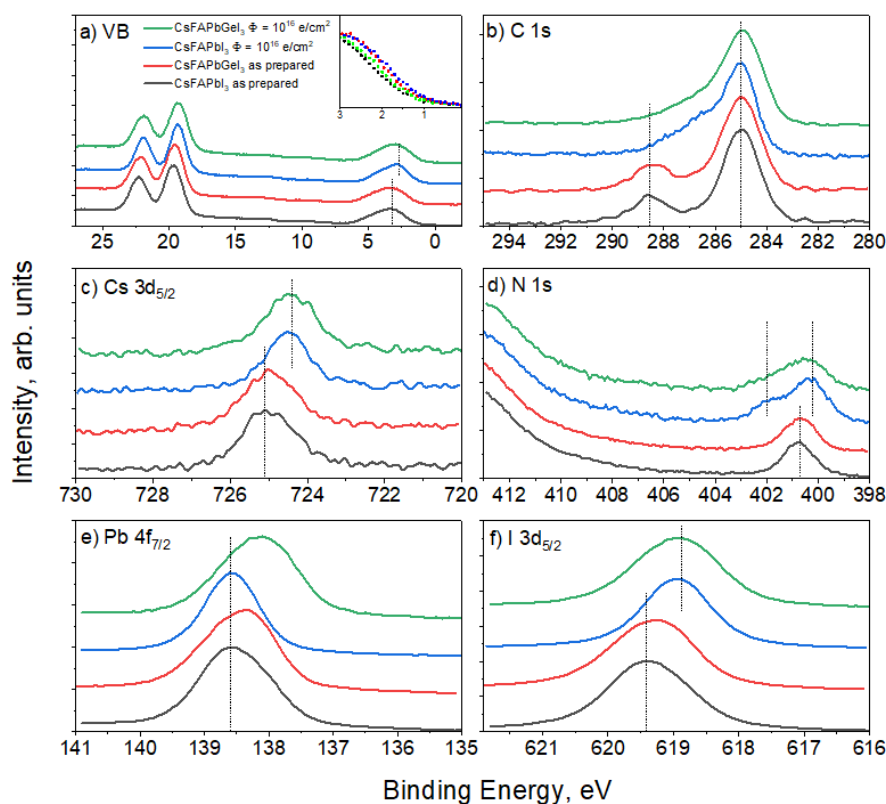


Рисунок 2 - Остовные РФЭ-спектры $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ge}_{0,01}\text{I}_3$ до и после облучения электронами:

а) валентная полоса; б) C 1s; в) Cs 3d_{5/2}; д) N 1s; е) Pb 4f_{7/2}; ф) I 3d_{5/2}

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.116.3>

Ранее при изучении фотодеградационных процессов перовскитов CsFAPbI_3 при воздействии видимого и ультрафиолетового излучения установлено [11], что процесс разложения перовскита сопровождается миграцией Cs^+ из положения А-катионов и разрушение структурных фрагментов $[\text{PbI}_6]^{4-}$ с образованием Pb^0 и I^- . При этом в спектрах РФЭ Pb 4f появляется соответствующая полоса с максимумом 137 эВ, а по данным о химическом составе происходит уменьшение концентрации ионов йода и цезия. Сравнение с нашими результатами показывает, что процесс дефектообразования при облучении потоками высокоэнергичных электронов развивается другим путем. После облучения CsFAPbI_3 и CsFAPbGeI_3 не наблюдается образование металлического свинца, что говорит о том, что разрушение $[\text{PbI}_6]^{4-}$ фрагментов не происходит. Но наблюдается разрушение органического катиона, а в образце с замещением Ge отмечается уменьшение концентрации свинца. Метод РФЭС обладает поверхностной чувствительностью, а глубина анализа составляет около 10 нм [12]. Возможно, миграция продуктов распада FA-катиона, а также ионов Cs^+ и I^- на поверхность приводят к изменению химического состава анализируемого слоя в облученном образце CsFAPbGeI_3 в результате чего и уменьшается количество атомов свинца. Таким образом, при облучении высокоэнергетическими электронами формируются дефекты в виде вакансий ионов FA, Cs и I, а локальные

искажения кристаллической структуры перовскита при частичном замещении Pb атомами Ge, способствуют их миграции на поверхность.

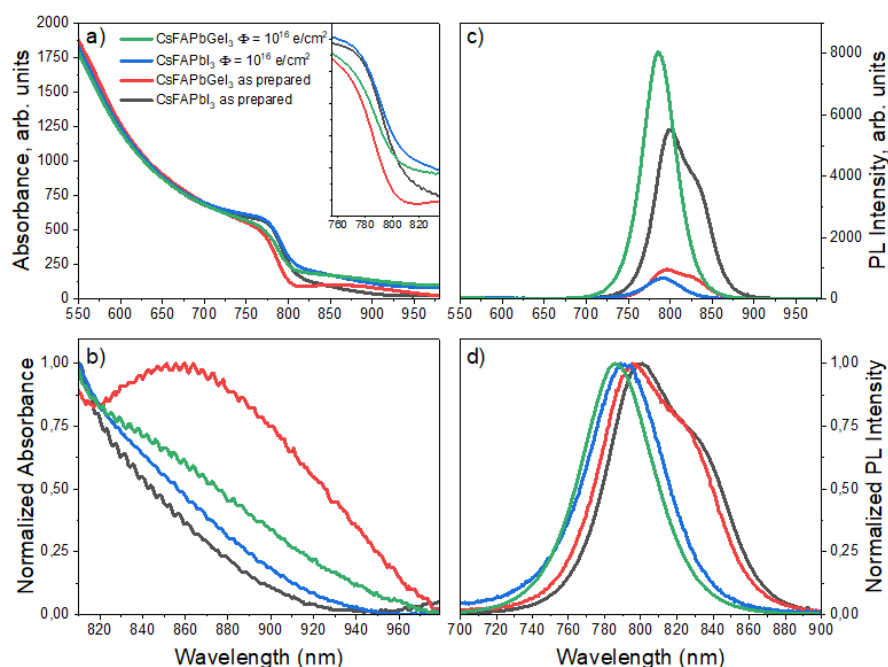


Рисунок 3 - Спектры оптического поглощения (a) и фотолюминесценции (c) $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$ и $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{I}_3$ до и после облучения электронами, а также нормированные спектры поглощения (b) и люминесценции (d)

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.116.4>

Результаты исследования образцов методами оптической и люминесцентной спектроскопии показывают, что при понижении концентрации свинца происходит уширение запрещенной зоны. В спектре оптического поглощения CsFAPbGeI_3 наблюдается сдвиг края поглощения в коротковолновую область (рис. 3 b, красная кривая). Внедренные атомы Ge формируют локальные уровни в запрещенной зоне. О чем говорит, повышение поглощения в области прозрачности 820 до 980 нм (рис. 3 b). Кроме того, тушение люминесценции в CsFAPbGeI_3 свидетельствует о том, что электронные состояния германия в запрещенной зоне выступают в качестве ловушек носителей заряда.

Данные по оптическому поглощению и люминесценции подтверждают результаты, полученные методом РФЭС о том, что воздействие электронов приводит к созданию вакансий ионов FA^+ , Cs^+ и I. В спектрах облученного CsFAPbI_3 наблюдается повышение поглощения в области прозрачности, что говорит о появлении электронных состояний в запрещенной зоне, обусловленные наличием дефектов структуры, например, таких как вакансии атомов. При этом сдвига края фундаментального поглощения не наблюдается (рис. 3 а, вставка). Однако интенсивность люминесценции облученного CsFAPbI_3 снижается и наблюдается сдвиг максимума полосы свечения, что свидетельствует о том, что на процессы излучения оказывают влияния дефектные состояния.

Низкая для РФЭС концентрация атомов Ge в CsFAPbGeI_3 не позволила прояснить ситуацию о влиянии электронного облучения на состояния атомов германия в структуре перовскита. Результаты, полученные методами оптической и люминесцентной спектроскопии, позволяют предположить, что воздействие высокоэнергичных электронов приводит к выбиванию атомов Ge из перовскита. В спектре облученного CsFAPbGeI_3 (рис. 3 b) происходит снижение поглощения в области прозрачности, а в спектре люминесценции (рис. 3 c) наблюдается увеличение интенсивности. В целом спектры облученного CsFAPbGeI_3 становится очень похожи на спектры облученного CsFAPbI_3 .

Заключение

В перовските $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{I}_3$ атомы Ge способны замещать Pb в позициях В-катиона. При этом наблюдается смещение края валентной зоны, т.е. введение атомов германия в структуру $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$ оказывает влияние на электрические свойства материала. Тем не менее, такая модификация не приводит к улучшению радиационной стойкости материала. При облучении электронами CsFAPbI_3 и CsFAPbGeI_3 происходит процесс разложения органического катиона FA^+ . А присутствие атомов германия в структуре перовскита не способствует уменьшению концентрации радиационных дефектов. Напротив, наличие Ge разупорядочивает кристаллическую структуру и способствует процессу дефектообразованию при облучении электронами.

Финансирование

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ (22-61-00047).

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

The study was supported by the RSF grant (22-61-00047).

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Lang F. Radiation Hardness and Self-Healing of Perovskite Solar Cells / F. Lang, N. H. Nickel, J. Bundesmann [et al.] // *Advanced Materials*. — 2016. — 28. — P. 8726-8731.
2. Baumann F. Monitoring the stability and degradation mechanisms of perovskite solar cells by in situ and operando characterization / F. Baumann, S.R. Raga, M. Lira-Cantú // *APL Energy*. — 2023. — 1. — P. 011501.
3. Frolova L.A. Exploring the Effects of the Pb²⁺ Substitution in MAPbI₃ on the Photovoltaic Performance of the Hybrid Perovskite Solar Cells / L.A. Frolova, D. V. Anokhin, K.L. Gerasimov [et al.] // *Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2016. — 7. — P. 4353–4357.
4. Park B.W. Intrinsic instability of inorganic-organic hybrid halide perovskite materials / B.W. Park, S.I. Seok // *Advanced Materials*. — 2019. — 31. — P. e1805337.
5. Lee J.W. Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell / J.W. Lee, D.H. Kim, H.S. Kim [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2015. — 5. — P. 1501310.
6. Pazoki M. Effect of metal cation replacement on the electronic structure of metalorganic halide perovskites: Replacement of lead with alkaline-earth metals / M. Pazoki, T.J. Jacobsson, A. Hagfeldt [et al.] // *Physical Review B*. — 2016. — 93. — P. 144105.
7. Chiara R. Germanium-Based Halide Perovskites: Materials, Properties, and Applications / R. Chiara, M. Morana, and L. Malavasi // *ChemPlusChem*. — 2021. — 86. — P. 879–888.
8. Cao J. Recent progress in tin-based perovskite solar cells / J. Cao, F. Yan // *Energy & Environmental Science*. — 2021. — 14. — P.1286.
9. Liang L. Lead-Free Hybrid Perovskite Absorbers for Viable Application: Can We Eat the Cake and Have It too? / L. Liang, P. Gao // *Advanced Science*. — 2018. — 5. — P. 1700331.
10. Azizman M. S. A. Progress in tin-germanium perovskite solar cells: A review / M. S. A. Azizman, A. W. Azhari, D. S. C. Halin [et al.] // *Synthetic Metals*. — 2023. — 299. — P. 117475.
11. Lu L. Interaction of the Cation and Vacancy in Hybrid Perovskites Induced by Light Illumination / L. Lu, K.-C. Shen, J. Wang [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2020. — 12. — P.42369–42377.
12. Stevie F.A. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy / F.A. Stevie, C.L. Donley // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. — 2020. — 38. — P. 063204.