arXiv:2611.32115v1 [cond-mat.mes-hall] 24 Nov 2026

利用自旋噪声谱学测定 $MAPbI_3$ 晶体的本征自旋性质

M. Vladimirova,[1] S. Cronenberger,[1] L. Doyennette,[1] D. R. Yakovlev,[2] B. Turedi,[3,4] 和 M. V. Kovalenko[3,4]l法国国家科学研究中心/蒙彼利埃大学 *Charles Coulomb*实验室，*UMR 5221*，法国[2]多特蒙德工业大学实验物理学*2*，多特蒙德，德国[3]苏黎世联邦理工学院化学与应用生物科学系无机化学实验室，*CH-8093* 苏黎世，瑞士[4]瑞士联邦材料科学与技术实验室（*Empa*）薄膜与光伏实验室，*CH-8600* 杜本多夫，瑞士（日期：2026年11月25日）

采用后向和前向散射几何下的自旋噪声谱学，研究 MAPbI3（MA = 甲胺）单晶中电荷载流子的自旋动力学。谱线揭示了局域化程度不同的电子和空穴。在低温下（$T \approx 4$ K），空穴自旋弛豫主要由与核自旋的超精细相互作用主导。随着温度升高，谱线展宽可归因于局域空穴的热激活跳跃。根据热激活能，我们估算了空穴局域化长度；所得结果与超精细相互作用引起的退相干速率以及低温下测得的零场频移均相符。相比之下，仅靠超精细相互作用无法解释电子自旋动力学：即使在最低激发功率下，探测光也会对其产生影响，而且我们观察到自旋弛豫随功率增加而减慢。比较后向和前向散射的自旋噪声信号表明，载流子的空间分布并不均匀：电子优先分布在晶体表面附近，弱局域化空穴（其自旋弛豫较慢）主要位于远离表面处，而强局域化空穴则分布在两者之间。

I. 引言

三碘化铅甲胺 ($MAPbI_3$) 是研究最多的有机-无机杂化铅卤钙钛矿之一。它最初受到广泛关注，是因为其光伏效率出色 [1]。后来有报道称，$MAPbI_3$ 的载流子自旋寿命可长达数十纳秒，使其成为探索可溶液加工半导体中自旋相干性的理想体系 [2–9]。然而，尽管进行了大量努力，这些体系中载流子的性质以及决定其自旋弛豫的机制仍未得到充分阐明。

对于这种材料，一个尚未解决的核心问题是：在正交对称性的低温相中，限制载流子自旋弛豫的微观机制是什么？在传统半导体中，通常认为存在两种机制。对于自由（离域）载流子，自旋弛豫预计通过 D'yakonov–Perel'（DP）机制进行：动量散射会使自旋在与局部反演对称性破缺相关、依赖于k的有效自旋轨道场中发生的进动随机化[10]。一些实验指出，在具有正交对称性的 $MAPbI_3$ 晶体中，DP自旋弛豫机制并不活跃 [9]，；另一些研究则报告称，杂化钙钛矿在低温下存在Rashba型自旋劈裂，并将其归因于低对称性畴或缺陷产生的局部电场 [11, 12]。这种外源性或局部反演对称性破缺是否足以使 $MAPbI_3$ 晶体中的 D'yakonov–Perel' 弛豫变得显著，仍是一个尚待解决的问题。

相比之下，对于局域载流子，预计自旋退相干主要由超精细（HF）相互作用所主导，

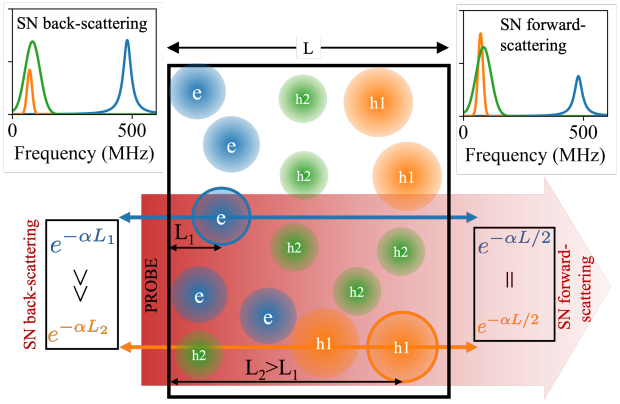

图1. 两种实验几何构型的示意图，以及探针吸收对前向散射和后向散射几何构型下SN光谱差异的影响。在前向散射几何构型（右侧）中，SN功率与自旋相对于表面的位置无关。在后向散射几何构型（左侧）中，位于样品深处的自旋所产生的贡献小于靠近表面的自旋（例如，距离表面$L2$处的h1与距离表面$L1$处的电子相比）。通过分析相对谱面积，可以根据载流子在后向散射和前向散射SN光谱中的相对贡献，推断样品中的载流子分布（电子为蓝色，两个空穴分量分别为橙色（$h1$）和绿色（$h2$））。后向散射和前向散射SN光谱分别以示意方式显示在样品的左侧和右侧，并采用相同的颜色编码。

与周围核自旋浴的相互作用，因为空间受限的载流子波函数会与有限且不断涨落的核自旋系综耦合，其随机的Overhauser场会在零外加磁场下驱动退相干——

外磁场 [13]。在铅卤钙钛矿中，空穴的超精细耦合远强于电子 [4, 6, 14], , 但对这两类载流子而言，由此产生的相干时间取决于局域体积，并最终取决于自旋跳跃速率 [15, 16]。更复杂的是，据报道存在局域体积不同的空穴（称为弱局域化（h）和强局域化（h_1）空穴）[2]。[4]值得注意的是，弱局域化空穴仅在 $MAPbI_3$，单晶中被观察到，而未在薄多晶薄膜中发现 [5, 6]。

自旋噪声（SN）光谱是一种强大的技术，已被广泛用于探索传统体半导体的本征自旋性质[15, 17]。该技术利用调谐至激子共振以下的连续波探测光束，将热平衡状态下电子和/或空穴自旋的随机涨落映射为拉曼散射光的克尔（法拉第）旋转和/或椭圆率涨落 [17, 18]。与光诱导的克尔（法拉第）旋转以及基于光致发光的 Hanle 和偏振恢复实验相比，这些涨落的傅里叶谱能够为电子和空穴的自旋动力学提供新的认识，尤其是因为其最大限度地降低了光生载流子的密度。此外，由于非零磁场下 $MAPbI_3$ 中电子和空穴的 SN 光谱以不同频率为中心，因此可以轻松分离它们各自的贡献；相比之下，在 Hanle 和偏振恢复实验中，磁场需要扫描过零点，并且还需要额外的假设来区分电子和空穴 [4, 6]。

钙钛矿中的自旋噪声实验直到最近才有报道 [7, 19]。这些首次实验采用前向散射几何，发现了一个单一的洛伦兹型自旋噪声共振，出现在 $MAPbI_3$ 厚晶体中。该共振被归因于离域空穴，其自旋弛豫时间为数纳秒，并且随着温度升高而缩短；作者认为，这一趋势与受超精细相互作用限制的机制不一致，而应归因于离域载流子的 D'yakonov–Perel'弛豫。这一归因——即不同的载流子群体（离域载流子而非局域载流子）通过不同的机制（D'yakonov–Perel'弛豫而非超精细相互作用）发生弛豫——与基于反射几何光致发光（PL）和时间分辨克尔旋转测量 [3, 4, 9]所建立的图景存在直接矛盾。Ref. 7 的作者指出，这种差异可能源于前向散射几何与背向散射几何之间的不同，即每种技术可能优先探测载流子群体中的不同子集。

我们的结果在一定程度上弥合了采用这些不同实验技术所获得的观测结果之间的差距。通过将SN光谱与在类似样品中借助光致发光测得的Hanle曲线和偏振恢复曲线进行比较 [4], , 我们认为这些方法探测的是相同种类的自旋载流子。此外，在不同能量下测得的SN光谱前向和后向散射几何的结果均表明，载流子的空间分布是不均匀的。电子在靠近样品表面处更为丰富，弱局域化空穴主要存在于样品体内，而强局域化空穴则位于二者之间，如图所示1。

本文安排如下。在下一节中，将介绍 $MAPbI_3$ 样品和自旋噪声光谱学装置。随后在第 III 节展示典型的自旋噪声谱，并辨识其组成部分。第 IV、V 和 VI 节分别分析探测能量、功率和温度依赖性。第 VII 节展示如何结合后向散射与前向散射的自旋噪声谱，揭示自旋载流子分布的空间不均匀性。最后，第 VIII 节总结研究结果，并将实验观察与文献中的现有数据进行比较讨论。第 IX 节给出结论。

II. 样品与实验技术

我们研究了一块 $MAPbI_3$ 单晶，厚度为 15.9μm，采用反温度结晶技术制备 [20–22]。类似样品的光学和自旋性质已在参考文献 [4, 9, 14] 中报道。研究已证实，在低温下，样品呈现正交晶系结构，自由激子能量为 $E_X = 1.636$ eV，而光致发光峰出现在较低能量处，如图 2(b) 所示。后者源于空间分离的局域电子和空穴的复合。

样品固定在玻璃衬底上，并置于由亥姆霍兹线圈包围的变温闭循环低温恒温器中的冷指上。产生的磁场位于样品平面内，沿 [100]轴方向（垂直于光轴）。

本工作所采用的 SN 装置如图 2(a) 所示。实验基于对 SN 的零差探测 [15, 23–28]。这一选择的原因在于，该方法能够在磁场固定时采集 SN 光谱，且所需探测功率远低于传统自零差探测 [7]。装置的激发部分（洋红色）始于一台连续波、低噪声、波长可调的外腔二极管激光器（TOPTICA DL pro），其工作能量约为 1.6 eV。激光束经由一根保偏单模光纤传输至偏振分束器（PBS）。PBS 将激光束分为两部分：黄色部分为探测光束，绿色部分为本地振荡器（LO）。随后，通过专用的半波片和偏振片分别调节两束光的功率。分光取样器（BS）将一小部分（<10 %）垂直偏振的探测光垂直入射到样品表面。光束由焦距为 100 mm 的透镜聚焦，形成一个高斯光斑，其半峰全宽（FWHM）为 21 µm，位于样

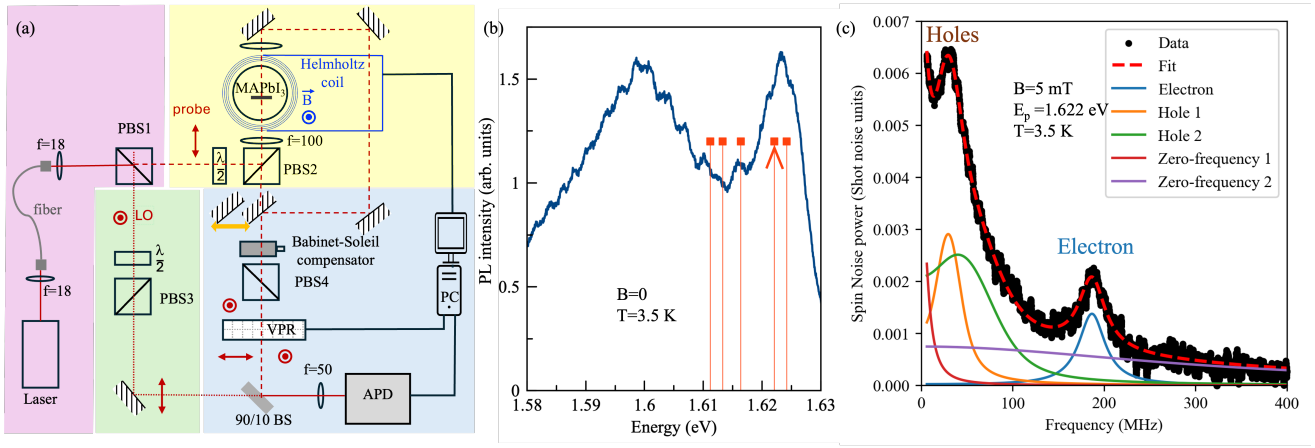

图2。（a）实验装置示意图。图中以不同颜色标出四个区域：激光激发部分（洋红色），直到分束为本振光（LO，绿色）和探测光（黄色）。探测部分以蓝色表示，包括样品拉曼散射后的探测光与本振光的混频。图例：PBS ≡偏振分束器；BS ≡分光取样器；VPR ≡ 可变相位延迟器； $\lambda/2$≡ 半波片；APD ≡ 雪崩光电二极管。焦距以毫米为单位。（b）在B = 0,T = 3.5 K下，以2.33 eV激发时测得的PL谱。符号和竖线表示自旋噪声测量中探测光束的能量Ep；箭头指向与（c）中谱线对应的探测能量。（c）在前向几何下，于B = 5 mT、T = 3.5 K、探测能量Ep = 1.622 eV和功率密度P = 350 W/cm^{2}条件下测得的自旋噪声功率谱（黑色符号）。红色虚线表示对多分量函数的拟合；实线显示五个不同分量，包括电子（蓝色Voigt线型）、两个空穴分量（橙色（$h1$）和绿色（$h2$）Voigt线型），以及两个零频分量（红色和淡紫色洛伦兹线型）。

品表面。

随后，我们分析反射光（背向散射）或透射光（前向散射）（装置的蓝色部分）。探测光束沿垂直方向偏振，而 SN 信号则编码在水平方向偏振的自旋翻转拉曼散射光中。为探测相应信号，利用巴比涅-索雷补偿器和偏振片，以 1/1000 的消光比滤除反射（透射）探测光。剩余的散射光经可变相位延迟器（VPR）调制后，与 LO 在 90/10 分束器中混合，并送入雪崩光电二极管（APD）。所得信号由 AC240采集卡数字化并进行傅里叶变换。

图中展示了在前向散射几何下测得的典型光谱，探测能量为 E_p = 1。622 eV，磁场为 B = 5 mT，温度为 T = 3。5 K，功率密度为 P = 350 W/cm^2，如图 2（c）所示。下一节将重点讨论如何识别该 SN 光谱中的各种贡献。

III. 电子和空穴对自旋噪声光谱的贡献的识别

在图2(c) 中，可以看到两个位于非零频率处的主峰。根据文献报道的电子和空穴 g因子值，g_e = 2。46 至 2。98 以及 g_h = −0。28 至 −0。71 [29]，我们将 190 MHz 处的峰归因于电子自旋涨落，而将 30 MHz 处的峰归因于空穴。

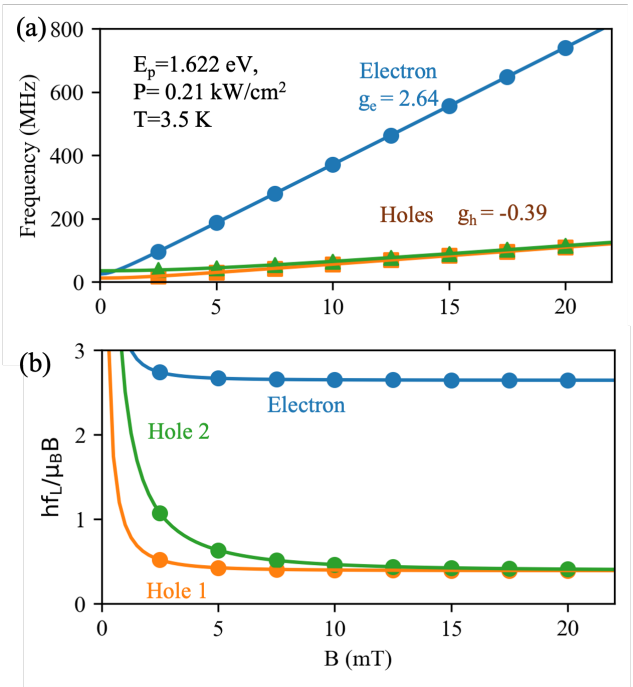

图3. 从不同磁场下测得的 SN光谱拟合中提取的谱峰频率。Ep = 1。622 eV，P = 210 W/cm2，T = 3。5 K。实线为根据方程（1）进行的拟合。

在大多数物理情形下，自旋涨落可用 Voigt函数描述，即由

高斯和洛伦兹线形 [18]卷积而成。此外，为了准确描述实验测得的光谱，还需考虑两个呈洛伦兹线形的零频贡献（图2(c)中的红色和淡紫色曲线）。这些贡献与磁场无关，但取决于功率和探测能量。它们的来源尚不明确，可能与激子退相干、自旋弛豫的纵向分量、产生-复合噪声以及某些未受控的仪器响应有关。

要重现空穴自旋涨落谱，至少需要两个具有不同宽度和频率的 Voigt 函数。这与 Kotur等人的研究结果一致。他们分析了 Hanle 曲线和偏振恢复曲线的形状，并据此推断存在局域化能量不同的空穴 [4]。所得拟合曲线及其组成部分分别以虚线和实线显示于图2(c)中。值得注意的是，在$B = 5$ mT 时，两个空穴分量（橙色，h_1；绿色，h_2）不仅宽度不同，拉莫尔频率也各不相同。

图3显示了这些拉莫尔频率对磁场的依赖性。可以看出，在最低磁场下，拉莫尔频率偏离了由g因子确定的线性依赖关系。为更清楚地展示这一效应，图3(b)通过将拉莫尔频率除以g因子，展示其如何偏离恒定值：$\mu_B B/h$，其中μ_B 是玻尔磁子，h是普朗克常数。这种偏离是局域化电荷载流子与晶格中取向随机的自旋原子核之间发生超精细相互作用的特征性标志 [30]。超精细场叠加在外加磁场上，使相应频率升高，因此拉莫尔频率对磁场的依赖关系可用下式建模：

$$f_L = \sqrt{f_0^2 + (g_{e(h)}\mu_B B/h)^2}, \tag{1}$$

见图中的实线。3(a, b)。这里 $g_h = -0.39$ 和$g_e = 2.64$ 分别为空穴和电子的 g因子，且 f_0 为超精细相互作用引起的频移，数值为 25 ± 10 MHz（电子）、 12 ± 5 MHz（窄谱空穴，h_1，橙色线）以及 35 ± 10 MHz（宽谱空穴，h_2，绿色线）；另见表 I。请注意，基于理论考量，我们将负值赋予 g_h ，将正值赋予 g_e ，并假设磁场依赖性由两个空穴贡献共用的同一 g因子表征。

这些观察结果表明，所有对自旋噪声信号有贡献的载流子都局域在$T = 3.5$ K，并且其自旋退相干源于相应局域体积内核自旋的涨落。f_0 的数值由超精细耦合强度和局域体积共同决定。因此，与谱线较宽且零场频移较大的 h_2 空穴相比，h_1 空穴的局域程度较弱；对于后者，只有在最低磁场下才能探测到这一频移，见图3(b)。对于 $MAPbI_3$ 中的超精细相互作用已被证明弱于空穴中的超精细相互作用 [4, 6]。然而，我们确实观察到$hf_L/\mu_B B$ 与常数存在偏差，至少在$B = 2.5$ mT 时如此，见图 3(b)。

在局域载流子模型中，每个谱成分的零场频率f_0 由随机 Overhauser 场中自旋进动频率各分量的标准差决定。可以证明，SN Voigt线型的高斯参数 σ_0 可表示为 [30]

$$\sigma_0 = f_0/\sqrt{2}. \tag{2}$$

这意味着 Voigt 线型的半峰全宽与 σ_0 相关。然而，半峰全宽还可能包含其他贡献，即自旋弛豫率；它与超精细相互作用无关。它对应于 Voigt 线型的洛伦兹分量，由参数 γ表征，并决定平行于核磁场与外磁场之和的自旋分量 [30]的弛豫。具体而言，Voigt 线型的半峰全宽可近似表示为 [32]

$$\mathrm{FWHM} = 1.07\,\gamma + \sqrt{0.87\,\gamma^2 + 5.5\sigma_0^2}. \tag{3}$$

由于在 $B = 0$ 处无法可靠地区分不同载流子的贡献，且未观察到半峰全宽随磁场发生显著变化，因此对于图3所示数据集的分析，我们采用 σ_0 ，其定义见公式（2）。随后，使用公式（γ ）计算半峰全宽的相应值，取3的平均值。最后，自旋弛豫时间 T_2^* 与半峰全宽的关系为：

$$T_2^* = 1/(\pi\,\mathrm{FWHM}), \tag{4}$$

在我们的模型中，它同时包括可逆（去相位）和不可逆自旋弛豫。与图3，对应的半峰全宽和T_2^* 数值列于表I中。

IV. 探测能量依赖性

在$T = 3.5$ K、$P = 350$ W/cm^2, $B = 10$ mT条件下，采用前向散射几何测得的SN光谱，以及四种不同探测能量下的结果如图4(a)所示。这些能量标示在光致发光光谱上方，见图2(b)。最高能量$E_p = 1.624$ eV对应于探测光束透射率为零；最低能量$E_p = 1.611$ eV对应于SN为零。以下分析基于第III节所述的拟合函数，其中包含三个Voigt线型（高斯参数 σ 保持固定，而 $\sigma = \sigma_0$允许变化）和两个零频洛伦兹分量，见图4(a)中的虚线。

图4（b）展示了与电子和空穴相关的谱面积（符号）如何依赖于探测光

表I。MAPbI3 晶体的评估参数。g 因子和 f0 值由将式 (1) 拟合到磁场依赖性数据（参见图 3）得到。相应的 σ_0 值（式 (2)）在本工作的所有拟合中均保持不变。与图 3 数据对应的谱分量的半峰全宽（对磁场取平均）以及使用式 (4) 计算得到的弛豫时间 T_2^*。 γ_0、 γa 和 Ea 的值由将式 (5) 拟合到图 7(b) 所示温度依赖性得到。最后一行中的 σ 值使用式 (7) 计算得到。

	电子	空穴 1	空穴 2
g因子	$g_e = 2.64$	$g_h = -0.39$	$g_h = -0.39$
$f0$（MHz）	25 ± 10	12 ± 5	35 ± 10
$\sigma_0 = f0/\sqrt{2}$（兆赫）	18 ± 7	8.5 ± 3.5	25 ± 7
半峰全宽（MHz）	45 ± 10	30 ± 10	90 ± 20
T_2^*（纳秒）	7 ± 2	11 ± 4	$3。5 \pm 1$
γ_0（兆赫）	$7。2 \pm 4。9$	$4。6 \pm 3$	16.8 ± 3.4
γ_a（MHz）	5000 ± 2500	260 ± 190	5000 ± 2500
E_a（毫电子伏特）	3.4 ± 0.5	2.3 ± 0.9	4.9 ± 0.7
a位置（纳米）	$7。5 \pm 0。5$	9.1 ± 1.8	$6。2 \pm 0。5$
σ（MHz），源自aloc	6 ± 3	15 ± 4.5	26 ± 3

能量。可以看出，电子和空穴的谱面积都会随着能量的增加而增大。同时，洋红色符号和曲线表明，随着探测能量增加，电子的SN功率比空穴的SN功率增加得更快。我们认为，这与相应三重激子共振的相对位置有关：负电荷激子的共振位于正电荷激子共振之下。因此，随着探测能量增加，它会先接近前者的共振，所以电子的SN谱面积比空穴的增长更快，尽管在所有探测能量下，探测能量都低于这两个共振。

图 4(c) 展示了 T_2^* 根据使用方程（4）进行拟合后提取的数值。可以看出，自旋弛豫时间随能量增加而缩短。原则上，这可能与随能量增加，原子核相关（σ）和无关（γ）贡献均加快有关。然而，实验数据不足以区分这两种机制。因此，如上所述，为简化分析，在图 4所示的分析中，我们假设 $\sigma = \sigma_0$。我们检查了，在拟合过程中允许所有参数自由变化，不会显著影响所得的 T_2^*数值。还需注意的是，已有报告指出，MAPbI 中载流子的时间分辨法拉第旋转振幅及弛豫时间也呈现类似的能量依赖性；不过，测得的电子弛豫时间略短3，薄多晶膜中亦如此 [5]。

V. 探测光功率依赖性

在前向散射几何下，于 $E_p = 1.622$ eV、$T = 3.5$ K、B 10 mT 以及两种不同功率密度下测得的 SN光谱如图 5所示，并附有拟合曲线。采用与上一节相同的 Voigt

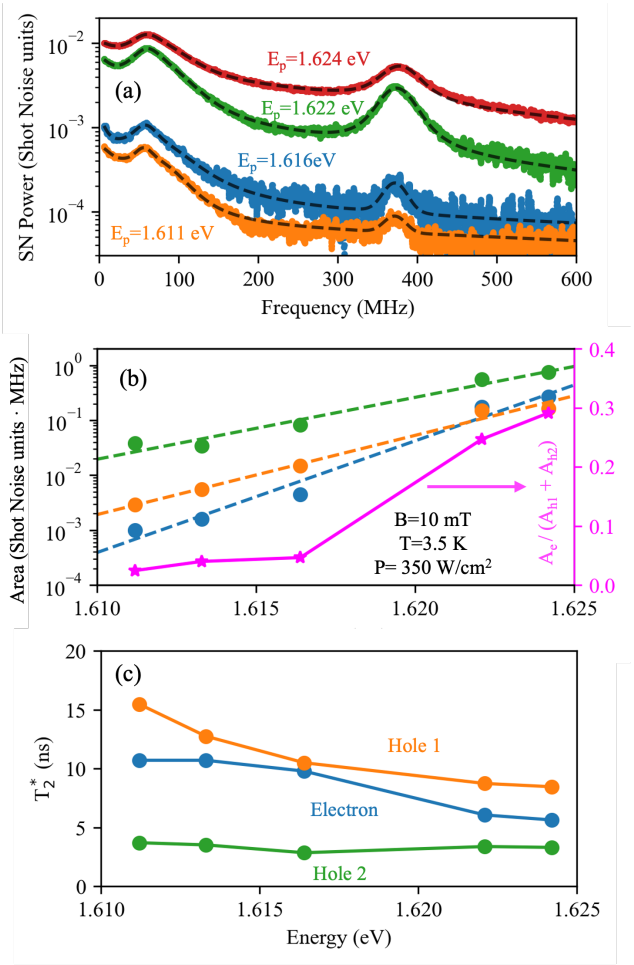

图 4. 在前向散射几何下测得的探测能量依赖性，测量条件为 $T = 3.5$ K，$P = 350$ W/cm2，$B = 10$ mT。(a) SN光谱（符号）及拟合结果（曲线）。(b) 从拟合过程中提取的电子和空穴贡献面积（符号，左轴）。相应的线性拟合（对数坐标）以虚线表示。电子贡献随能量增加的速度快于空穴贡献。电子与空穴光谱面积之比显示在右轴。(c) 根据公式（T_2^*（3）和（4）计算得到的自旋弛豫时间。

函数拟合方法并确定半峰全宽后，我们得到不同功率下的 T_2^* 值，如图 6(a) 所示。可以看到，空穴的自旋弛豫时间随功率增加而缩短。这种行为在 SN 光谱学和时间分辨克尔旋转中经常观察到，并被解释为系统可能发生热效应，或与光生载流子发生交换所致 [3, 15]。

对于电子而言，情况有所不同，而且相当不寻常：增加激发功率密度会使T_2^* 从 3 ns 增加到 7 ns。这可能与光生载流子密度增加有关，后者可能间接影响自旋噪声信号，或者通过对探测自旋与周围自旋之间的交换相互作用产生某种运动窄化效应，

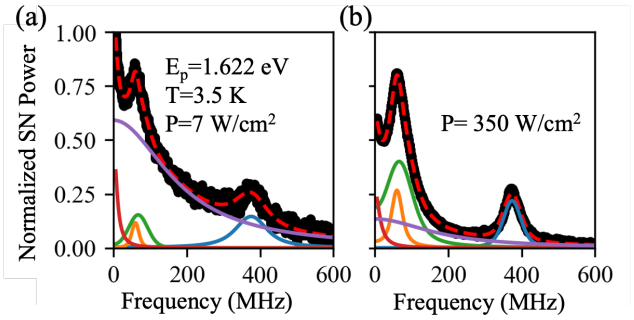

图5。前向散射几何下测得的探测功率依赖性，T = 3.5 K，Ep = 1.622 eV，B = 10 mT：在前向几何下测得的SN光谱（黑色符号），其中（a）为最低功率（P = 7 W/cm2，数据乘以20倍）和（b）为最高功率（P = 350 W/cm^2）。红色虚线表示采用五个分量的多分量函数进行的拟合（实线），如第III节所述。

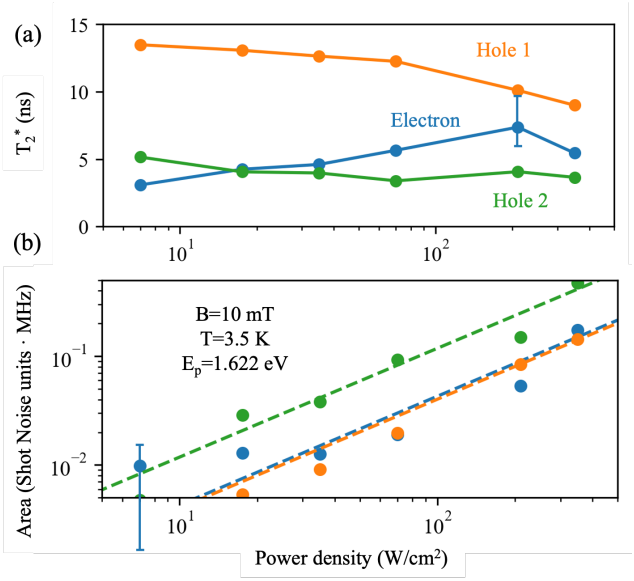

图6。前向散射几何下测得的探测功率依赖性，T = 3.5 K，Ep = 1.622 eV，B = 10 mT。（a）根据公式（4）和（3）计算得到的自旋弛豫时间。（b）从拟合结果中提取的电子和空穴贡献的面积（符号）。虚线为线性依赖关系的拟合结果。

或者导致参与自旋噪声信号的电子局域体积减小。这与图 6（b）中所示信号面积对探测功率的线性依赖关系一致，表明在本研究所使用的最高功率范围内，自旋噪声信号探测的是本征的、驻留载流子。然而，关于自旋噪声信号以及电子自旋弛豫的确切物理机制，仍有待未来研究进一步阐明。

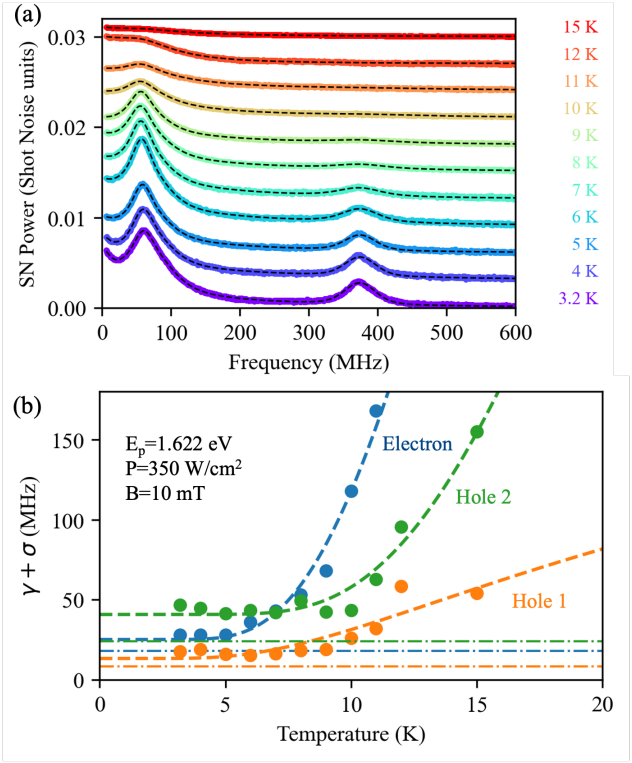

图7。（a）在3.5 K至15 K的温度范围内，于前向散射几何下测得的SN光谱的瀑布图表示，P = 350 W/cm2，Ep = 1.622 eV，B = 10 mT。黑色虚线表示拟合过程的结果。（b）从（a）所示SN光谱中提取的与Voigt线型对应的洛伦兹参数和高斯参数。点划线表示高斯参数 σ_0，其被假定为与温度无关。符号表示洛伦兹和高斯贡献之和（$\gamma + \sigma_0$）。虚线为根据公式（5）进行的拟合，参数见表I。

VI. 温度依赖性

测量并量化SN光谱的温度依赖性，对于确定载流子局域化程度以及各种弛豫机制所起的作用至关重要 [25]。SN光谱的温度依赖性如图7所示。测量条件为B = 10 mT、E_p = 1。622 eV和P = 350 W/cm^2（本研究中使用的最高功率密度，参见图。6）。相应的最低温度光谱也显示于图5（b）中。

可以看出，随着温度升高，电子的自旋噪声信号比空穴衰减得更快，这与先前的观察结果一致[33]。先前的研究确定了自旋噪声谱随温度变化的不同可能情形，这些情形基于局域态与激发（自由）态中的自旋动力学之间的相互作用。通常，对于局域载流子，以参数 σ表征的高斯形状占主导。随后，激活

自旋跳跃进入导带或价带（离域）会导致洛伦兹线宽 [16, 18, 28, 30]增大。原则上，自旋跳跃也会减小高斯贡献 [15, 25]。在我们的实验数据中，峰宽对温度的依赖可能因运动窄化效应而呈现微弱的非单调性。然而，要明确证实这一点并不容易，因此我们将其留待未来研究进行详细探讨。

下文中，我们采用近期为描述 CdTe量子阱中施主束缚电子的自旋噪声而提出的模型 [28]。具体而言，我们假设局域化电荷载流子能够以随温度升高而增大的速率跳跃至能带并返回，或在宽而浅的杂质带内跳跃。每次跳跃事件后，局域化能会略有变化。由于探测激光带宽和局域带电激子的均匀线宽均远小于非均匀展宽，这会使相应自旋从探测系综中移除。因此，不可逆自旋弛豫率会有效增大， $\gamma(T) \geq \gamma(T = 0)$。为在拟合中考虑这一情形，我们固定 $\sigma = \sigma_0$ (见表 I)，并允许γ 变化。

拟合所得参数如图 7(b) 所示。符号表示 $\sigma_0 + \gamma$ 的取值，而 σ_0 的取值则以点划线单独表示。可以看出，在最低温度下， $\sigma_0 + \gamma$ 趋于饱和，而随着温度升高，其数值增大。假设

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_a \exp(-E_a/k_B T), \tag{5}$$

其中 γ_0 是自旋分量沿核磁场与外磁场之和方向的零温弛豫率，E_a 是活化能，γ_a 是跳跃前因子 [28]。活化能 E_a 可解释为浅库仑陷阱态模型中的束缚能，因而与载流子局域长度a_{loc} 的关系为 [15, 28, 34, 35]:

$$a_{loc} = \hbar/\sqrt{2m_{e(h)}E_a} \tag{6}$$

所得 γ_a、 γ_0、E_a 和a_{loc} 的数值汇总于表I中，假设$m_h = m_e = 0$。$2m_0$，其中m_0 是自由电子质量 [36, 37]。

现在来检查这些局域化长度是否与 σ_0的取值相符。在此模型中，它们与零温下由超精细相互作用引起的自旋退相干率 [38]直接相关。由于碘对空穴超精细相互作用的贡献很弱 [4, 6], , 可以忽略。假设只有铅原子核对超精细相互作用有贡献，则预期有 [28]:

$$2\pi\sigma = \frac{A^s_{Pb}}{\hbar}\sqrt{\frac{I(I+1)xv_c}{24\pi a^3_{loc}}}. \tag{7}$$

这里，I = 1/2是铅 ^{207}Pb的自旋，$v_c = 0.25$ nm^3 是晶胞体积（此估算针对高对称立方相），$A^s_{Pb} = 72$ μeV是超精细耦合常数 [3, 4, 6], , x = 0.22是 ^{207}Pb的天然丰度。代入这些数值，得到 σ^{h1} =15 ± 4.5 MHz和 $\sigma^{h2} = 26 \pm 3$ MHz。这些数值应与从f0, $\sigma_0^{h1} = 8.5 \pm 3.5$ MHz和 $\sigma_0^{h2} = 25 \pm 7$ MHz推导出的数值进行比较；后者以点划线显示于图7(b)中，被用作图7(a)所示拟合的输入值，并明确列于表I第三行。我们认为二者符合得较为合理，并得出结论：实验数据一致表明，空穴自旋退相干由超精细相互作用主导。

对于电子，情况则完全不同。电子自旋的活化能完全不同。电子自旋的活化能 $E^e_a = 3。4 \pm 0。5$ meV，对应的局域化长度为$a^e_{loc} = 7。5 \pm 0。5$ nm。已知电子中的超精细相互作用远弱于空穴，因此预期电子的 σ 值小于空穴。根据文献 [4, 6]中建立的钙钛矿超精细相互作用理论，并取电子局域化长度$a^e_{loc} = 7。5 \pm 0。5$ nm，可得 $\sigma^e = 6 \pm 3$ MHz，比根据f_0利用公式（2）推得的数值小3倍，即 $\sigma_0 = 18 \pm 7$ MHz。这一差异以及电子T_2^*的非常规功率依赖性（见第V节）表明，未来研究需要重新审视电子自旋退相位机制。

VII. 前向散射与背向散射：自旋载流子的空间分布

结合前向散射和背向散射几何下的自旋噪声测量（图1），不仅可以获得有关自旋动力学的信息，还可以了解自旋扩散 [27, 39]。事实上，已有研究表明，局域化位点之间的自旋扩散会导致背向散射中的自旋噪声谱展宽。因此，采用这种方法有望区分局域化载流子与扩散载流子。

图8 比较了两种探测能量下不同几何条件中的自旋噪声谱：$E_p = 1。616$ eV 和 1。624 eV。前向散射几何下的光谱采用五个分量进行拟合，如第III节所述。随后，为拟合背向散射中测得的光谱，仅允许各分量的振幅变化，而固定所有贡献的谱宽（高斯和洛伦兹分量的谱宽均固定）。请注意，正如第IV节所述，我们在前向散射中测得的谱宽取决于探测能量，因此将其固定为这两种不同的数值。

假设两种探测几何下的线宽相同，对应于局域自旋模型，也就是说，自旋在自旋寿命期间不会移动。不过请注意，根据自由 γ 值拟合得出的谱宽增加，我们可以推断 FWHMΔ_{FWHM}存在变化，但变化幅度不超过几十 MHz。因此，我们

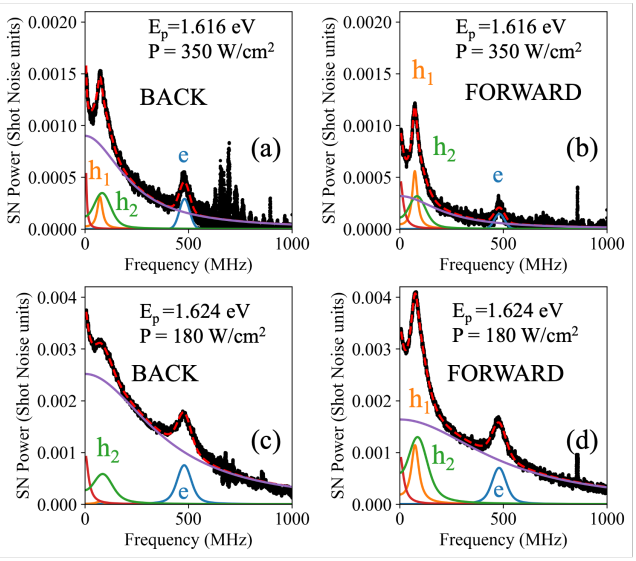

图8。在T = 3.5 K、B = 10 mT下，在前向散射（b、d）和背向散射（a、c）几何条件下测得的SN光谱（黑色符号）对比。图中展示了两种探测能量下的测量结果：(a-b) Ep = 1.616 eV（弱吸收，探测功率P = 350 W/cm^2）和(c-d) Ep = 1.624 eV（强吸收，探测功率P = 180 W/cm^2）。红色虚线表示对Voigt线型模型的拟合，假设背向散射光谱和前向散射光谱之间的差异仅在于各组分的振幅，而其中心频率和宽度不变。实线表示各组分由此得到的独立贡献。

可以估算扩散系数：

$$D = \frac{h^2c^2}{16\pi n^2 E_p^2}\Delta_{\mathrm{FWHM}} \approx 0.5\times10^{-3}\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}, \qquad (8)$$

其中n ≈ 2.7为折射率，c 为光速。由此得到的自旋扩散长度l =$\sqrt{DT_2^*}$非常小，约为 1 – 2 个局域化长度a_{loc}。

不过，不同贡献的幅度在前向散射和背向散射几何中相差很大，见图 8。尤其是，在较高探测能量下，弱局域化空穴 (h_1) 在背向散射几何中的贡献极弱。由于在较低探测能量下，背向散射几何中的光谱相对于前向散射几何的变化较弱，因此将其与探测光束的吸收联系起来似乎是合理的。

这一效应可通过微观机制来描述（另见图 1）：考虑光沿z轴在长度为 L 、吸收系数为 α的样品中传播。此时，自旋在前向传播方向上散射出的光场振幅 $\delta\mathcal{E}_F$，其中自旋 S_i位于坐标z_i 处，其形式为

$$\delta\mathcal{E}_F \propto \sum_i \mathrm{e}^{-\alpha z_i/2} S_{i,z} \mathrm{e}^{-\alpha(L-z_i)/2} = \mathrm{e}^{-\alpha L/2}\sum_i S_{i,z}, \qquad (9)$$

其中我们对样品中的所有自旋求和。这意味着，各个自旋对散射光振幅的贡献与其相对于样品表面的位置无关。相比之下，在背向散射几何中，光场振幅的形式为

$$\delta\mathcal{E}_B \propto \sum_i \mathrm{e}^{-\alpha z_i/2} S_{i,z} \mathrm{e}^{-\alpha z_i/2} = \sum_i S_{i,z}\mathrm{e}^{-\alpha z_i}. \qquad (10)$$

这意味着，靠近表面的自旋对背向散射光场的贡献更强，这与存在吸收时的预期一致，见图 1。

从前向散射和背向散射几何构型下测得的光谱拟合中提取的谱面积不能直接进行比较，因此我们在表II 中比较两种测量几何构型下不同峰面积的比值。例如，在较高能量处，强局域化空穴与弱局域化空穴的面积比A_{h2}/A_{h1}在背向散射中比前向散射中大9倍。这表明，h2比h1，更靠近样品表面，正如图1所示。对电子进行同样的分析表明，它们位于更靠近样品表面的位置。总体而言，可以清楚地看到，表II中的双重比值在较高能量处偏离1更为明显；在该处吸收更强，这与预期一致。

表 II。对于两种探测能量1.616 eV（LE）和1.624 eV（HE），背向散射与前向散射几何构型下SN光谱中三个贡献的相对面积比。

比值	LE	HE
$(Ah_2/Ah_1)B\,/\,(Ah_2/Ah_1)F$	2	9
$(Ah_2/Ae)B/(Ah_2/Ae)F$	0.6	0.4
$(啊_1/Ae)B/(啊_1/Ae)F$	0.3	0.04

这些结果似乎很难进行更定量的分析，因为吸收系数在所考虑的能量范围内变化约100倍[40]，而且所有分布函数的形式尚不清楚。尽管如此，我们可以假设，平均而言，电子最靠近表面，具有最长自旋退相干时间的弱局域化空穴位于样品的体内，而强局域化空穴则位于二者之间，如图1所示。

VIII. 讨论与结论

在 $MAPbI_3$ 单晶上采用前向和背向散射几何进行的自旋噪声测量，使我们能够识别出三类本征自旋载流子：电子和两组空穴 h_1 与 h_2，它们具有不同的局域化长度，因而自旋弛豫时间也不同。根据与各组分相关的谱面积

对功率呈线性（而非二次）依赖，可以判定这些载流子是本征载流子，而非光生载流子。

空穴。观察到两种空穴贡献，这与在类似样品上进行的 Hanle 实验和偏振恢复实验 [4], 结果一致，表明自旋噪声和基于光致发光的技术探测的是同几类载流子。我们强调，将空穴谱分解为恰好两个分量应被视为一种有效的描述。我们的数据表明，单个 Voigt 线型无法再现空穴自旋噪声谱，但并不能证明空穴群体严格呈双峰分布。在无序晶体中，局域化半径以及因此而定的局域体积内原子核的数量和超精细场涨落预计会呈现宽广分布。由此产生的光谱应是具有不同线宽和中心频率的谱线连续叠加，而两个 Voigt 函数可以对其进行相当合理的近似。h_1 和 h_2 因此应理解为两组具有代表性的空穴，即弱局域化空穴和强局域化空穴，而不是两个定义明确的物种；为它们提取的参数（T_2^*、f_0、γ_0、E_a、a_{loc}）应视为表征更宽广分布中相应部分的平均值。探测功率依赖性表明，我们主要探测的是驻留空穴的自旋动力学，因为信号随功率线性增加。测得的自旋弛豫时间接近本征值，因为在最低功率下它们仍几乎保持不变。对比后向散射和前向散射的 SN光谱表明，空穴基本上处于局域化状态。SN光谱对温度、功率和磁场的依赖性表明，在低温下，弱局域化和强局域化空穴的自旋弛豫与退相干均由其与核自旋系统之间的超精细耦合主导，并且 D'yakonov–Perel'机制与本样品中的空穴自旋动力学无关，这与文献4和 6中的结论一致。

然而，直接比较参考文献 4 中测得的 Hanle 线宽与我们的数据并不简单。事实上，我们观察到 T_2^*具有显著的功率和探测能量依赖性，并且总体弛豫时间比根据 Hanle 线宽推断出的弛豫时间更短。此外，后者并未表现出任何显著的探测能量依赖性。推测在激子共振以上连续波激发下，系统的状态会改变局部自旋环境；与本研究所采用的激子共振以下激发相比，这种改变的具体机制仍有待理解。

电子。从SN测量推断出的电子自旋性质有所不同于空穴的性质。令人惊讶的是，电子自旋弛豫时间 $_2^*$ 随着探测功率的增加而延长。此外，根据SN光谱的温度依赖性估算出的高斯参数 σ，约为通过公式（σ_0 2）根据零场频移推导出的数值的三分之一。这些结果表明，与空穴不同，超精细相互作用可能并非主要机制即使在低温下，也会限制电子自旋退相干。一种可能的机制是与其他电子或空穴之间的交换相互作用；由于电子的超精细耦合较弱，这种相互作用对电子的作用应比对空穴更有效 [4, 6]。因此，无法根据我们的数据可靠地提取本征电子自旋退相干时间。

载流子的空间分布。在不同探测能量下比较前向散射光谱和后向散射光谱表明，三个载流子族的相对贡献取决于探测光的吸收，而它们的线宽和中心频率基本保持不变。由于前向散射对散射体的位置不敏感，而后向散射对位于 $^{-\alpha z}$的散射体赋予更高权重，这揭示了载流子的非均匀空间分布（图 1）：电子主要位于晶体表面附近；具有最长自旋退相干时间的弱局域空穴 h_1 位于体内；而强局域化空穴 h_2 则位于二者之间。在体内观察到弱局域空穴，与其存在于单晶中而不存在于薄膜中的情况一致 [5, 6]。两种几何构型之间线宽的微小变化给出了扩散系数的上限，即 D < 0。5×10^{-3} cm^2/s，这证实载流子在其自旋寿命时间尺度内并不具有迁移性。

IX. 结论

总之，对 $MAPbI_3$ sin- gle 晶体进行自旋噪声谱学，揭示了本征电子和空穴；低温下，空穴自旋弛豫主要由与核自旋之间的超精细相互作用主导。根据谱的温度依赖性估算出的局域化能，与测得的超精细相互作用诱导的退相干速率和零场频移相符。研究表明，线宽的温度依赖性与局域空穴热激活跳跃至价带的过程相容。

电子自旋动力学无法仅用超精细相互作用来解释，并受到光生载流子的影响，可能是通过交换相互作用产生的影响。不同探测能量下的测量表明，局域负三重子的共振能量低于正三重子。最后，最值得注意的是，结合正向和背向散射几何构型的测量显示，电荷载流子在晶体中的分布并不均匀。结合正向和背向散射的自旋噪声测量是一种很有前景的技术，可应用于其他材料。

我们的结果至少在一定程度上弥合了自旋噪声与基于光致发光的实验之间的差距，并呼吁在同一样品上、采用两种几何构型测量温度依赖性，同时对交换相互作用及其分布进行理论处理。

载流子局域长度的分布。

X. 致谢

作者感谢 D. S. Smirnov 对实验结果的解释与理解所作出的巨大贡献，以及诸多富有洞见的讨论。法国国家研究机构提供了资金支持

谨此致谢法国国家研究署，资助项目编号为 ANR-21-CE30-0049（CONUS）。D.R.Y. 感谢德国研究基金会提供的资金支持（项目 YA 65/28-1，编号 527080192）。苏黎世联邦理工学院的工作（B.T. 和 M.V.K.）获得了瑞士国家科学基金会通过 DFG-SNSF 双边项目提供的资金支持（资助协议编号 200020E 217589），并获得苏黎世联邦理工学院通过 ETH 项目 SynMatLab 提供的资金支持。

[1] F. Berry、R. Mermet-Lyaudoz、J. M. Cuevas Davila、D. A. Djemmah、H. S. Nguyen、C. Seassal、E. Fourmond、C. Chevalier、M. Amara 和 E. Drouard，钙钛矿光伏太阳能电池中的光管理：展望，《先进能源材料》12，2200505（2022）。[2]P. Odenthal、W. Talmadge、N. Gundlach、R. Wang、C. Zhang、D. Sun、Z.-G. Yu、Z. Valy Vardeny 和 Y. S. Li，有机-无机杂化钙钛矿中的自旋极化激子量子拍频，《自然·物理》13，894（2017）。[3]E. Kirstein、D. R. Yakovlev、E. A. Zhukov、J. H¨ocker、V. Dyakonov 和 M. Bayer，MAPbI3钙钛矿单晶中与原子核相互作用的电子和空穴的自旋动力学，《ACS光子学》9，1375（2022）。[4] M. Kotur、N. E. Kopteva、D. R. Yakovlev、B. Turedi、M. V. Kovalenko 和 M. Bayer，通过光学取向探测甲基铵碘化铅钙钛矿晶体中电子和空穴与原子核之间的超精细相互作用，《物理评论B》113，245203（2026）。[5] G. Garcia-Arellano、G. Tripp´e-Allard、L. Legrand、T. Barisien、D. Garrot、E. Deleporte、F. Bernardot、C. Testelin 和 M. Chamarro，甲基铵碘化铅钙钛矿中电子自旋相干演化的能量调控，Phys. Chem. Lett. 12，8272（2021）。[6] G. Lag¨ue、F. Bernardot、M. Calvo、C. Testelin、H. Miguez 和 M. Chamarro，MAPbI3薄膜中超精细相互作用诱导的不对称 Overhauser 场，《纳米快报》26，4126（2026）。[7] V. O. Kozlov、N. I. Selivanov、C. C. Stoumpos、G. G. Ko-[8] zlov、V. S. Zapasskii、Yu. V. Kapitonov、D. S. Smirnov 和 I. I. Ryzhov，卤化物钙钛矿的自旋噪声，《物理评论快报》134，256901（2025）。[9] E. Kirstein、D. R. Yakovlev、E. A. Zhukov、N. E. Kopteva、B. Turedi、M. V. Kovalenko 和 M. Bayer，MAPbI3单晶中的共振自旋放大与累积，《Advanced Science》12，2502735（2025）。[10] N. E. Kopteva、D. R. Yakovlev、E. Yalcin、I. A. Akimov、M. Kotur、B. Turedi、D. N. Dirin、M. V. Kovalenko 和 M. Bayer，正交相甲基铵碘化铅钙钛矿单晶中激子和载流子的光学取向，《物理评论B》111，195201（2025）。[11] M. I. Dyakonov 和 V. I. Perel，非中心对称半导体中导带电子的自旋弛豫，Soviet Physics Solid State 13，3023（1972）。D. Niesner、M. Hauck、S. Shrestha、I. Levchuk、G. J. Matt、A. Osvet、M. Batentschuk、C. Brabec、H. B. Weber 和 T. Fauster，结构涨落导致四方相（CH3 NH3）PbI3中出现自旋分裂态：圆偏振光电导效应的证据，《国家科学院院刊》科学院 115, 9509 (2018).[12]E. Lafalce, E. Amerling, Z.-G. Yu, P. C. Sercel, L. Whittaker-Brooks 和 Z. V. Vardeny，通过双光子吸收光谱揭示有机-无机铅卤化物钙钛矿中的 Rashba 劈裂，Nature Communications 13, 483 (2022).[13] I. A. Merkulov, Al. L. Efros 和 M. Rosen，半导体量子点中原子核导致的电子自旋弛豫，Phys. Rev. B 65, 205309 (2002).[14] M. Kotur, D. R. Yakovlev, N. E. Kopteva, B. Turedi, M. V. Kovalenko 和 M. Bayer，通过光学定向空穴对 MAPbI3钙钛矿晶体中的核自旋进行共振冷却，Phys. Chem. Lett. 17, 9122 (2026).[15] B. F. Gribakin, S. Cronenberger, H. Boukari 和 D. Scalbert，半导体中的角分辨自旋噪声光谱：双态理论与实验，Phys. Rev. Res. 7, 013222 (2025).[16] M. M. Glazov，局域电子的自旋噪声：跳跃与超精细相互作用的相互作用，Phys. Rev. B 91, 195301 (2015).[17] M. Oestreich, M. R¨omer, R. J. Haug 和 D. Hagele，砷化镓中的自旋噪声光谱，Phys. Rev. Lett. 95, 216603 (2005).[18] D. S. Smirnov, V. N. Mantsevich 和 M. M. Glazov，纳米系统中光学探测自旋噪声的理论，Phys. Usp. 64, 923 (2021).[19]V. O. Kozlov, I. A. Smirnov, M. S. Kuznetsova, E. V. Kolobkova, G. G. Kozlov, V. S. Zapasskii, D. S. Smirnov 和 I. I. Ryzhov，自旋噪声揭示铅卤化物钙钛矿纳米晶的自旋动力学与再充电，Applied Materials Today 45, 102820.[20] Z. Chen, B. Turedi, A. Y. Alsalloum, C. Yang, X. Zheng, I. Gereige, A. AlSaggaf, O. F. Mohammed 和 O. M. Bakr，功率转换效率超过 21% 的 MAPbI3单晶钙钛矿太阳能电池，ACS Energy Letters 4, 1258 (2019).[21]A. Y. Alsalloum, B. Turedi, X. Zheng, S. Mitra, A. A. Zhumekenov, K. J. Lee, P. Maity, I. Gereige, A. AlSaggaf, I. S. Roqan, O. F. Mohammed 和 O. M. Bakr，低温结晶助力实现效率达 21.9% 的 MAPbI3单晶反式钙钛矿太阳能电池，ACS Energy Letters 5, 657 (2020).[22] O. Nazarenko, S. Yakunin, V. Morad, I. Cherniukh 和 M. V. Kovalenko，甲脒铯铅卤化物钙钛矿单晶：溶液生长与伽马剂量测定，NPG Asia Materials 9, e373 (2017).[23] S. Cronenberger 和 D. Scalbert，自旋噪声的量子极限外差探测，Rev. Sci. Instrum. 87, 093111 (2016).

[24] M. Yu. Petrov, A. N. Kamenskii, V. S. Zapasskii, M. Bayer 和 A. Greilich，利用零差探测提高自旋噪声光谱在 n 型掺杂砷化镓中的灵敏度，Phys. Rev. B 97, 125202 (2018).[25] P. Sterin, J. Wiegand, J. H¨ubner 和 M. Oestreich，通过零差探测实现自旋噪声光谱的光学放大，Phys. Rev. Appl. 9, 034003 (2018).[26] A. N. Kamenskii, M. Yu. Petrov, G. G. Kozlov, V. S. Zapasskii, S. E. Scholz, C. Sgroi, A. Ludwig, A. D. Wieck, M. Bayer 和 A. Greilich，利用散射激光在量子点微腔中探测并放大自旋噪声，Phys. Rev. B 101, 041401 (2020).[27] S. Cronenberger, C. Abbas, D. Scalbert 和 H. Boukari，时空自旋噪声光谱，Phys. Rev. Lett. 123, 017401 (2019).[28] A. L. Zibinskiy, S. Cronenberger, B. Gribakin, R. Baye, D. Scalbert, R. Andr´e, D. S. Smirnov 和 M. Vladimirova, CdTe/CdMgTe 量子阱中局域电子的自旋噪声，Phys. Rev. B 113, 205418 (2026).[29] E. Kirstein, D. R. Yakovlev, M. M. Glazov, E. A. Zhukov, D. Kudlacik, I. V. Kalitukha, V. F. Sapega, G. S. Dimitriev, M. A. Semina, M. O. Nestoklon, E. L. Ivchenko, A. Lud-wig, A. D. Wieck, J. Rautert, D. N. Dirin, M. V. Kovalenko 和 M. Bayer，铅卤钙钛矿中电子与空穴的朗德因子：对带隙的普适依赖关系，Nature Communications 13, 3062 (2022).[30] M. M. Glazov 和 E. L. Ivchenko，量子点系综中的自旋噪声，Phys. Rev. B 86, 115308 (2012).[31] G. Lag¨ue, F. Bernardot, V. Guilloux, L. Legrand, T. Barisien, J. S´anchez-Diaz, S. Galve-Lahoz, I. Sa¨ıdi, K. Boujdaria, J. P. Martinez-Pastor, C. Testelin, I. Mora-Ser´o 和 M. Chamarro, FAPbI3 薄膜中局域电子与空穴的自旋相干性及弛豫动力学，《ACS光子学》11, 2770 (2024).[32] J. J. Olivero 和 R. L. Longbothum，Voigt 线宽的经验拟合：简要综述，Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 17, 233 (1977).

[33] E. Kirstein、E. A. Zhukov、D. R. Yakovlev、N. E. Kopteva、E. Yalcin、I. A. Akimov、O. Hordiichuk、D. N. Dirin、M. V. Kovalenko 和 M. Bayer，《FAPbBr3钙钛矿晶体中的相干载流子自旋动力学》，《物理化学快报》15，2893（2024）。[34] C. Rittmann、M. Y. Petrov、A. N. Kamenskii、K. V. Ka- vokin、A. Y. Kuntsevich、Y. P. Efimov、S. A. Eliseev、M. Bayer 和 A. Greilich，《通过自旋噪声谱学揭示n型掺杂InGaAs外延层中的电子-核自旋动力学》，Phys. Rev. B 106，035202（2022）。[35]G. Garcia-Arellano、F. Bernardot、G. Karczewski、C. Testelin 和 M. Chamarro，《CdTe量子阱中施主束缚电子的自旋弛豫时间》，Phys. Rev. B 99，235301（2019）。[36] J. Park、S. Huh、Y. W. Choi、D. Kang、M. Kim、D. Kim、S. Park、H. J. Choi、C. Kim 和 Y. Yi，《通过清晰的能带测量直观呈现典型混合卤化物钙钛矿的低能电子结构》，《ACS纳米》18，7570（2024）。[37]P. Umari、E. Mosconi 和 F. De Angelis，《面向太阳能电池应用的CH3NH3PbI3和CH3NH3SnI3钙钛矿的相对论GW计算》，《科学报告》4，4467（2014）。[38] M. M. Glazov，《半导体纳米结构中的电子与核自旋动力学》（牛津大学出版社，牛津，2018）。[39] S. Cronenberger、H. Boukari、D. Ferrand、J. Cibert 和 D. Scalbert，《动态光散射揭示的长程自旋跳跃扩散》，Phys. Rev. B 103，205208（2021）。[40] S. De Wolf、J. Holovsky、S.-J. Moon、P. L¨oper、B. Niesen、M. Ledinsky、F.-J. Haug、J.-H. Yum 和 C. Ballif，《有机金属卤化物钙钛矿：尖锐的光学吸收边及其与光伏性能的关系》，Phys. Chem. Lett. 5，1035（2014）。