

## 02 Спектры пропускания монокристаллов гибридных перовскитов $\text{MAPbI}_3$ вблизи края фундаментального поглощения

© В.Е. Аникеева,<sup>1,2</sup> К.Н. Болдырев,<sup>1,2</sup> О.И. Семенова,<sup>3</sup> М.Н. Попова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт спектроскопии РАН,  
108840 Москва, Троицк, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“,  
101000 Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

e-mail: vanikeeva@hse.ru

Поступила в редакцию 22.07.2021 г.

В окончательной редакции 22.07.2021 г.

Принята к публикации 05.08.2021 г.

Представлены спектры пропускания монокристаллов гибридного перовскита  $\text{MAPbI}_3$  вблизи края фундаментального поглощения в широком температурном диапазоне. Проведена оценка коэффициента поглощения  $\alpha$  монокристаллических образцов при температуре  $T = 150$  К для света с энергией фотонов  $E = 1.6$  eV и при  $T = 40$  К для  $E = 1.8$  eV. Полученные значения оказались на несколько порядков меньше, чем значения  $\alpha$  для тонкопленочных образцов, известные из литературы. При температуре  $T_1 = 160$  К структурного фазового перехода из тетрагональной фазы в ромбическую наблюдалось резкое смещение края фундаментального поглощения на  $\sim 100$  meV. Зарегистрирован температурный гистерезис сдвига края фундаментального поглощения вблизи  $T_1$ , что характерно для фазового перехода первого рода.

**Ключевые слова:** гибридные металлоорганические перовскиты, монокристалл  $\text{MAPbI}_3$ , оптическая спектроскопия, фундаментальное поглощение.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51898.21-21

### Введение

В течение последнего десятилетия гибридные металлоорганические перовскиты (МОП) с химической формулой  $\text{ABX}_3$ , где А — катион метиламмония ( $\text{MA}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) или формамидиния ( $\text{FA}^+$ ,  $\text{NH}_2\text{CH} = \text{NH}_2^+$ ), В — катион металла (Pb, Sn), X — анион галогена (I, Br, Cl), привлекают множество исследователей со всего мира как новые перспективные материалы для использования в оптоэлектронных устройствах, таких как тонкопленочные солнечные элементы (СЭ) [1–5], высокочувствительные фотодетекторы [6,7], лазеры и светодиоды [8]. Южнокорейские и швейцарские исследователи в апреле 2021 г. сообщили о рекордном значении коэффициента полезного действия однопереходного солнечного элемента на основе МОП [9], равном 25.6%. Интерес к данным материалам обусловлен набором особенных оптических и фотоэлектрических характеристик, которыми обладают МОП. В первую очередь это оптимальная (перестраиваемая в зависимости от состава перовскита) ширина запрещенной зоны, высокий коэффициент поглощения, нетривиальная динамика спина [10–13], индуцированная светом структурная динамика [14–19] и длительные времена жизни носителей заряда [20–24].

Несмотря на огромное количество работ по исследованию оптических свойств МОП, нет полного понимания фундаментальных процессов, происходящих в

гибридных перовскитах при взаимодействии с электромагнитным излучением. Основным компонентом солнечного элемента является фоточувствительный слой полупроводника, в котором происходит генерация носителей заряда в результате поглощения фотонов падающего излучения. В связи с этим определение значения коэффициента поглощения слоя является необходимым для разработки и оптимизации СЭ. Имеющиеся работы по исследованию коэффициентов поглощения вблизи края зоны в МОП в основном фокусируются на поглощении в тонких пленках [25,26], которые и используются в качестве поглощающего и/или транспортного слоя в солнечных элементах и других оптоэлектронных устройствах. Однако исследование фундаментальных параметров лучше проводить на монокристаллах, в частности, из-за наличия в поликристаллических пленках границ зерен, рассеивающих падающее излучение. Такие потери могут приводить к завышенным значениям коэффициента поглощения.

В настоящей работе исследовались спектры пропускания вблизи края фундаментального поглощения крупных монокристаллов  $\text{MAPbI}_3$  высокого качества.

### Эксперимент

#### Синтез монокристаллов $\text{MAPbI}_3$

Объемные монокристаллы  $\text{MAPbI}_3$  хорошего качества были выращены в Институте физики полупроводников

им. А.В. Ржанова СО РАН по методике, подробно описанной в работах [27,28]. Для синтеза поликристаллического порошка  $\text{MAPbI}_3$  использовали реакцию между двумя прекурсорами: MAI (йодистый метил аммоний) и  $\text{PbI}_2$  (йодид свинца). Полученный порошок  $\text{MAPbI}_3$  растворяли в йодистоводородной кислоте HI до насыщения при  $65^\circ\text{C}$ , затем раствор помещали в закрытую реакционную камеру с прецизионным понижением температуры с  $65^\circ\text{C}$  до  $21^\circ\text{C}$  с шагом  $0.1^\circ\text{C}$  в час. В течение 10–12 суток вырастали черные блестящие монокристаллы размерами до 1 см.

Состав и структура выращенных монокристаллов проверялись методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Хорошее структурное качество поверхности монокристалла продемонстрировано методом RHEED (методом дифракции электронов высоких энергий в отражении) [29].

### Измерения спектров пропускания в ближнем инфракрасном и видимом диапазонах

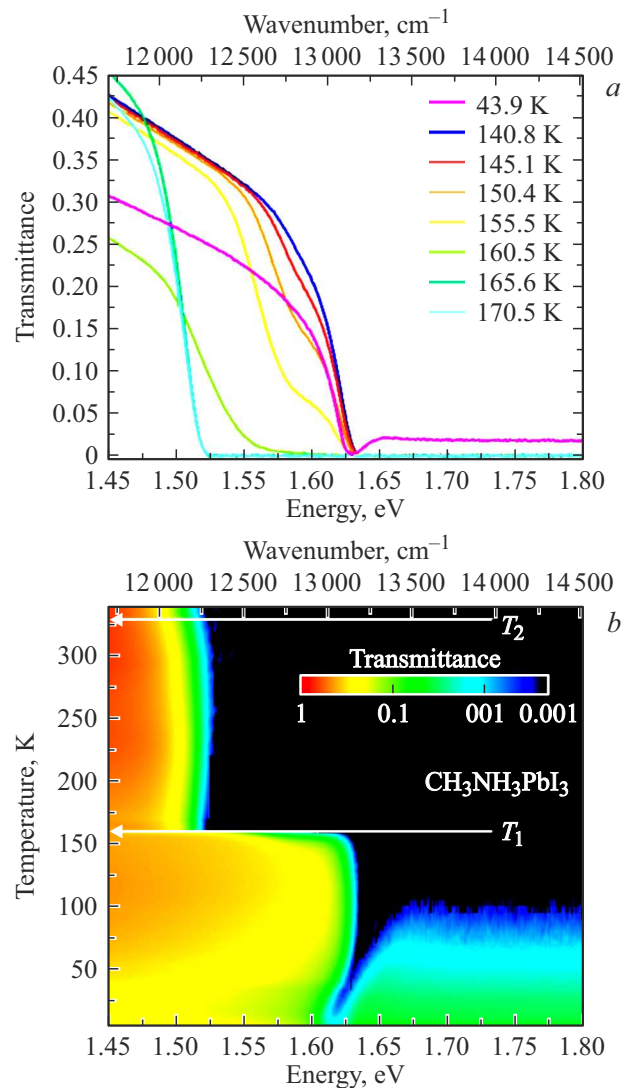
Измерение спектров пропускания было проведено на уникальной экспериментальной установке, включающей фурье-спектрометр высокого разрешения Bruker IFS 125HR и криостат замкнутого цикла Cryomech ST 403. Монокристалл толщиной 1.4 mm был зафиксирован на медной подложке при помощи серебряной пасты. Затем подложка крепилась к медному пальцу криостата таким образом, чтобы естественная грань кристалла (100) была направлена перпендикулярно падающему излучению. Температура медного пальца могла изменяться от 5 до 350 K. В качестве источника излучения был использован глобар. Прошедшее через кристалл излучение регистрировалось кремниевым детектором, работающим в диапазоне  $8500\text{--}20000\text{ cm}^{-1}$ . Спектры были получены с разрешением до  $2\text{ cm}^{-1}$ .

### Результаты и обсуждение

Спектры пропускания монокристалла  $\text{MAPbI}_3$  в частотном диапазоне  $11695\text{--}14518\text{ cm}^{-1}$  представлены на рис. 1. При понижении температуры от 340 K до 250 K край поглощения незначительно сдвигается сначала в синюю, а затем от 250 до 160 K — обратно в красную область спектра. В обычных неорганических полупроводниках, таких как Si, Ge или GaAs, край запрещенной зоны смещается в область более высоких энергий при понижении температуры согласно эмпирическому соотношению Варшни:

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (1)$$

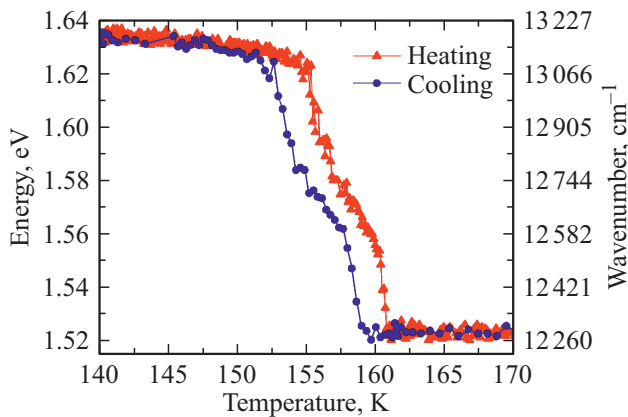
где  $E_0$  — ширина запрещенной зоны при  $T = 0\text{ K}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  — постоянные [30]. Такое необычное поведение для  $\text{MAPbI}_3$  наблюдалось и в предыдущих работах [31–33]. В работе [32] было высказано предположение, что оно



**Рис. 1.** Спектры пропускания монокристалла  $\text{MAPbI}_3$  вблизи края фундаментального поглощения при температуре 44 K и в районе низкотемпературного структурного фазового перехода при температурах от 140 до 170 K (a) и представленные в виде карты интенсивностей в осях частота–температура (b). Толщина образца 1.4 mm. Белыми горизонтальными линиями отмечены температуры структурных фазовых переходов  $T_1$  и  $T_2$ .

связано с увеличением энергии максимума валентной зоны при понижении температуры.

Структурный фазовый переход при температуре  $T_2 = 330\text{ K}$  из кубической в тетрагональную фазу не отмечен никакими особенностями на температурной зависимости положения края фундаментального поглощения. При температуре  $T_1$  структурного фазового перехода из тетрагональной фазы в ромбическую наблюдается резкий сдвиг границы фундаментального поглощения на  $0.11\text{ eV}$  — с  $1.63$  до  $1.52\text{ eV}$ . Такая разница около  $100\text{ meV}$  между энергиями края зоны в двух структурных фазах ранее наблюдалась в работах [25,34] и была



**Рис. 2.** Температурные зависимости положения края поглощения монокристалла  $\text{MAPbI}_3$ , полученные при охлаждении (синие кружки) и нагреве (красные треугольники) образца.

объяснена эффектом наклона октаэдров  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  при переходе из одной фазы в другую [35].

В спектрах пропускания при низких температурах видна узкая экситонная полоса с максимумом поглощения около 1.62 eV при 5 K, что согласуется с результатами более ранних работ. Так, в работе [26], где были исследованы поликристаллические пленки  $\text{MAPbI}_3$ , пик при 1.64 eV в спектрах оптической плотности при температуре 4.2 K также объяснялся экситонным переходом. Положение экситонного пика 1.633 eV ( $T = 4.2$  K) было найдено из спектров отражения монокристалла  $\text{MAPbI}_3$  с использованием соотношения Крамерса–Кронига [36]. Точный расчет коэффициента поглощения тонкопленочного перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  с использованием спектров отражения и пропускания дал значение 1.640 eV ( $T = 4.2$  K) для энергии экситонного пика [25]. Дальнейшее теоретическое моделирование спектров поглощения позволило авторам [25] отделить вклады от состояний континуума и связанных электронно-дырочных пар (экситонных состояний) и найти энергию связи экситона  $E_{\text{ex}} = 20 \pm 2$  meV для низкотемпературной ромбической фазы. В настоящей работе  $E_{\text{ex}}$  не удалось определить из-за насыщенности спектров пропускания толстого монокристаллического образца.

В работе [25] коэффициент поглощения  $\alpha$  в диапазоне от 1.5 до 2.0 eV был получен из коэффициента отражения ( $R$ ) и коэффициента пропускания ( $Tr$ ) согласно выражению

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{Tr}{1-R} \right), \quad (2)$$

где  $d$  — толщина образца. Последовательность спектров поглощения в интервале температур 4–295 K с шагом 5–10 K (рис. 3 в дополнительной информации к работе [25]) ясно показывает резкое смещение края зоны при фазовом переходе от ромбической к тетрагональной структуре, образование экситонного пика с понижением температуры и сосуществование двух фаз в интервале температур 140–170 K. Наши данные качественно

согласуются с данными [25], однако присутствуют существенные количественные расхождения. В частности, при 155 K остаточный пик на энергии  $\sim 1.60$  eV высокотемпературной фазы с максимальным коэффициентом поглощения  $\alpha_m = 10^4 \text{ cm}^{-1}$  наблюдался в [25] на высокочастотной стороне экситонного пика, принадлежащего низкотемпературной фазе. Мы также наблюдаем этот пик (рис. 1, а), однако максимальный коэффициент поглощения составляет  $\alpha_m = 18 \text{ cm}^{-1}$ , но не  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . В высокотемпературной тетрагональной фазе спектры пропускания исследуемого в работе монокристалла толщиной 1.4 mm насыщаются выше края поглощения. Ниже температуры фазового перехода в низкотемпературной ромбической фазе образец частично прозрачен выше экситонного пика. Такое уменьшение коэффициента поглощения было зарегистрировано также в [25]. В частности, сообщалось, что  $\alpha(170 \text{ K}) = 3.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , а  $\alpha(40 \text{ K}) = 2.9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  на энергии 1.8 eV (рис. 3 в дополнительной информации к работе [25]). На этой длине волны (1.8 eV соответствует  $\lambda = 689 \text{ nm}$ ) наш образец толщиной 1.4 mm полностью непрозрачен при 170 K. Он оставался бы полностью непрозрачным и при 4 K, если бы коэффициент поглощения был  $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$  согласно [25]. Оценка коэффициента поглощения по спектрам пропускания нашего монокристалла  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  дает  $\alpha(40 \text{ K}, \lambda = 689 \text{ nm}) = 28 \text{ cm}^{-1}$ . Таким образом, полученные экспериментальные данные по монокристаллу хорошего оптического качества убедительно показывают, что для тонких пленок, исследованных в [25], не были учтены некоторые потери (например, рассеяние), что привело к завышенным значениям собственного коэффициента поглощения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  вблизи края фундаментального поглощения.

На рис. 2 приведены температурные зависимости положения края фундаментального поглощения вблизи низкотемпературного фазового перехода, полученные по спектрам пропускания монокристалла  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  толщиной 1.4 mm и зарегистрированные при охлаждении и нагреве образца. Положение края поглощения определялось как значение максимума производной  $dTr/dE$ . Виден заметный температурный гистерезис с шириной  $\Delta T = 2$  K, что подтверждает фазовый переход первого рода. Сложная форма зависимости связана с тем, что спектры имеют сложную структуру из-за сосуществования двух структурных фаз в области перехода.

## Заключение

В работе измерено оптическое пропускание монокристалла гибридного металлоорганического перовскита — метиламмония йодида свинца  $\text{MAPbI}_3$  хорошего качества вблизи края фундаментального поглощения в широком температурном интервале (5–330 K). Наблюдались сдвиг края зоны около 100 meV при структурном фазовом переходе между тетрагональной и ромбической фазами и формирование экситонного пика при понижении температуры. То, что переход первого рода, подтверждается наличием гистерезиса. Выполнена оценка

коэффициентов поглощения  $\alpha$  (1.6 eV, 150 K) и  $\alpha$  (1.8 eV, 40 K). Их значения почти на три порядка меньше значений, полученных на тонких пленках MAPbI<sub>3</sub> [25]. Это может быть обусловлено тем, что в пленках имеются потери из-за рассеяния, например на границах зерен, и они не учитываются. Истинные значения коэффициента поглощения в веществе должны быть измерены на монокристаллах хорошего качества.

### Финансирование работы

Публикация подготовлена в результате проведения исследований в рамках Программы „Научный фонд Национального исследовательского университета „Высшая школа экономики“ (НИУ ВШЭ)“ в 2020–2021 г. (№ 21-04-016).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [2] W.S. Yang, B.-W. Park, E.H. Jung, N.J. Jeon, Y.C. Kim, D.U. Lee, S.S. Shin, J. Seo, E.K. Kim, J.H. Noh, S.I. Seok. *Science*, **356** (6345), 1376 (2017). DOI: 10.1126/science.aan2301
- [3] J.-P. Correa-Baena, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, T.J. Jacobsson, M. Grätzel, A. Hagfeldt. *Energy Environ. Sci.*, **10** (3), 710 (2017). DOI: 10.1039/C6EE03397K
- [4] H. Tan, A. Jain, O. Voznyy, X. Lan, F.P.G. De Arquer, J.Z. Fan, R. Quintero-Bermudez, M. Yuan, B. Zhang, Y. Zhao, F. Fan, P. Li, L.N. Quan, Y. Zhao, Z.-H. Lu, Z. Yang, S. Hoogland, E.H. Sargent. *Science*, **355** (6326), 722 (2017). DOI: 10.1126/science.aai9081
- [5] S. Bai, P. Da, C. Li, Z. Wang, Z. Yuan, F. Fu, M. Kawecki, X. Liu, N. Sakai, J.T.-W. Wang, S. Huettner, S. Buecheler, M. Fahlman, F. Gao, H.J. Snaith. *Nature*, **571**, 245 (2019). DOI: 10.1038/s41586-019-1357-2
- [6] D. Yu, F. Cao, Y. Gu, Z. Han, J. Liu, B. Huang, X. Xu, H. Zeng. *Nano Res.*, **14** (4), 1210 (2021). DOI: 10.1007/s12274-020-3174-1
- [7] J. Miao, F. Zhang. *J. Mater. Chem. C.*, **7**, 1741 (2019). DOI: 10.1039/C8TC06089D
- [8] P. Du, L. Gao, J. Tang. *Front. Optoelectron.*, **13** (3), 235 (2020). DOI: 10.1007/s12200-020-1042-y
- [9] J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M. Hope, F. Eickemeyer, M. Kim, Y. Yoon, I. Choi, B. Darwich, S. Choi, Y. Jo, J. Lee, B. Walker, S. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, A. Hagfeldt, D. Kim, M. Grätzel, J. Kim. *Nature*, **592**, 381 (2021). DOI: 10.1038/s41586-021-03406-5
- [10] D. Giovanni, H. Ma, J. Chua, M. Grätzel, R. Ramesh, S. Mhaisalkar, N. Mathews, T.C. Sum. *Nano Lett.*, **15** (3), 1553 (2015). DOI: 10.1021/nl5039314
- [11] F. Zheng, L.Z. Tan, S. Liu, A.M. Rappe. *Nano Lett.*, **15** (12), 7794 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b01854
- [12] C. Zhang, D. Sun, Z.V. Vardeny. *Novel Spin Physics in Organic–Inorganic Perovskites*. In: *Halide Perovskites: Photovoltaics, Light Emitting Devices, and Beyond*, ed. by T.-C. Sum, N. Mathews (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2018), p. 249–271.
- [13] D. Niesner, M. Hauck, S. Shrestha, I. Levchuk, G.J. Matt, A. Osvet, M. Batentschuk, C. Brabec, H.B. Weber, T. Fauster. *PNAS*, **115** (38), 9509 (2018). DOI: 10.1073/pnas.1805422115
- [14] R. Gottesman, L. Gouda, B.S. Kalanoor, E. Haltzi, S. Tirosh, E. Rosh-Hodesh, Y. Tischler, A. Zaban, C. Quarti, E. Mosconi, F. De Angelis. *J. Phys. Chem. Lett.*, **6** (12), 2332 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00994
- [15] H. Zhu, K. Miyata, Y. Fu, J. Wang, P.P. Joshi, D. Niesner, K.W. Williams, S. Jin, X.-Y. Zhu. *Science*, **353** (6306), 1409 (2016). DOI: 10.1126/science.aaf9570
- [16] X. Wu, L.Z. Tan, X. Shen, T. Hu, K. Miyata, M.T. Trinh, R. Li, R. Coffee, S. Liu, D.A. Egger, I. Makasyuk, Q. Zheng, A. Fry, J.S. Robinson, M.D. Smith, B. Guzelturk, H.I. Karunadasa, X. Wang, X. Zhu, L. Kronik, A.M. Rappe, A.M. Lindenberg. *Sci. Adv.*, **3** (7), e1602388 (2017). DOI: 10.1126/sciadv.1602388
- [17] H. Tsai, R. Asadpour, J.-C. Blancon, C.C. Stoumpos, O. Durand, J.W. Strzalka, B. Chen, R. Verduzco, P.M. Ajayan, S. Tretiak, J. Even, M.A. Alam, M.G. Kanatzidis, W. Nie1, A.D. Mohite. *Science*, **360** (6384), 67 (2018). DOI: 10.1126/science.aap8671
- [18] H.-C. Hsu, B.-C. Huang, S.-C. Chin, C.-R. Hsing, D.-L. Nguyen, M. Schnedler, R. Sankar, R.E. Dunin-Borkowski, C.-M. Wei, C.-W. Chen, P. Ebert, Y.-P. Chiu. *ACS Nano*, **13** (4), 4402 (2019). DOI: 10.1021/acsnano.8b09645
- [19] J. Xue, D. Yang, B. Cai, X. Xu, J. Wang, H. Ma, X. Yu, G. Yuan, Y. Zou, J. Song, H. Zeng. *Adv. Funct. Mater.*, **29** (13), 1807922 (2019). DOI: 10.1002/adfm.201807922
- [20] C. Wehrenfennig, G.E. Eperon, M.B. Johnston, H.J. Snaith, L.M. Herz. *Adv. Mater.*, **26** (10), 1584 (2014). DOI: 10.1002/adma.201305172
- [21] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P.A. Dowben, O.F. Mohammed, E.H. Sargent, O.M. Bakr. *Science*, **347** (6221), 519 (2015). DOI: 10.1126/science.aaa2725
- [22] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang. *Science*, **347** (6225), 967 (2015). DOI: 10.1126/science.aaa5760
- [23] Y. Bi, E.M. Hutter, Y. Fang, Q. Dong, J. Huang, T.J. Savenije. *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (5), 923 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b00269
- [24] E. Alarousu, A.M. El-Zohry, J. Yin, A.A. Zhumekenov, C. Yang, E. Alhabshi, I. Gereige, A. AlSaggaf, A.V. Malko, O.M. Bakr, O.F. Mohammed. *J. Phys. Chem. Lett.*, **8** (18), 4386 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b01922
- [25] C.L. Davies, M.R. Filip, J.B. Patel, T.W. Crothers, C. Verdi, A.D. Wrighth, R.L. Milot, F. Giustino, M.B. Johnston, L.M. Herz. *Nat. Commun.*, **9**, 293 (2018). DOI: 10.1038/s41467-017-02670-2
- [26] V. D’Innocenzo, G. Grancini, M.J.P. Alcocer, A.R.S. Kandada, S.D. Stranks, M.M. Lee, G. Lanzani, H.J. Snaith, A. Petrozza. *Nat. Commun.*, **5**, 3586 (2014). DOI: 10.1038/ncomms4586
- [27] O.I. Semenova, E.S. Yudanova, N.A. Yeryukov, Y.A. Zhivodkov, T.S. Shamirzaev, E.A. Maximovskiy, S.A. Gromilov, I.B. Troitskaia. *J. Cryst. Growth.*, **462** (15), 45 (2017). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.01.019

- [28] E.S. Yudanov, T.A. Duda, O.E. Tereshchenko, O.I. Semenova. *J. Struct. Chem.*, **58**, 1567 (2017).  
DOI: 10.1134/S0022476617080133
- [29] V.E. Anikeeva, O.I. Semenova, O.E. Tereshchenko. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1124**, P041008 (2018).  
DOI: 10.1088/1742-6596/1124/4/041008
- [30] Y.P. Varshni. *Physica*, **34** (1), 149 (1967).  
DOI: 10.1016/0031-8914(67)90062-6
- [31] W. Huang, S. Yue, Y. Liu, L. Zhu, P. Jin, Q. Wu, Y. Zhang, Y. Chen, K. Liu, P. Liang, S. Qu, Z. Wang, Y. Chen. *ACS Photonics*, **5** (4), 1583 (2018).  
DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b00033
- [32] B.J. Foley, D.L. Marlowe, K. Sun, W.A. Saidi, L. Scudiero, M.C. Gupta, J.J. Choi. *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 243904 (2015).  
DOI: 10.1063/1.4922804
- [33] C. Quarti, E. Mosconi, J.M. Ball, V. D’Innocenzo, C. Tao, S. Pathak, H.J. Snaith, A. Petrozza, F. De Angelis. *Energy Environ. Sci.*, **9** (1), 155 (2016). DOI: 10.1039/C5EE02925B
- [34] R.L. Milot, G.E. Eperon, H.J. Snaith, M.B. Johnston, L.M. Herz. *Adv. Func. Mater.*, **25** (39) 6218 (2015).  
DOI: 10.1002/adfm.201502340
- [35] C. Katan, L. Pedesseau, M. Kepenekian, A. Rolland, J. Even. *J. Mater. Chem. A.*, **3** (17), 9232 (2015).  
DOI: 10.1039/C4TA06418F
- [36] M. Hirasawa, T. Ishihara, T. Goto. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63** (10), 3870 (1994). DOI: 10.1143/JPSJ.63.3870