

Терагерцовые колебательные моды в пленках перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и CsPbI_3

А. В. Андрианов⁺¹⁾, А. Н. Алешин⁺, Л. Б. Матюшкин*

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, 197376 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 18 сентября 2018 г.

После переработки 26 октября 2018 г.

Принята к публикации 8 ноября 2018 г.

Методом терагерцовой спектроскопии во временной области исследованы пленки металлоорганического галогенидного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, который в настоящее время рассматривается как перспективный базовый материал для солнечных элементов нового поколения, а также пленки, содержащие нанокристаллы неорганического галогенидного – свинцово-йодного – перовскита CsPbI_3 в спектральном диапазоне 0.2–2.9 ТГц при комнатной температуре. В исследованных пленках перовскитов в данном спектральном диапазоне наблюдается несколько низкочастотных колебательных мод, ранее отнесенных к колебаниям исключительно Pb-I связей. Сравнение терагерцовых характеристик исследованных перовскитов показывает, что в формирование наблюдаемых низкочастотных колебательных мод в рассматриваемых перовскитах существенный вклад дают колебания, связанные с катионом (CH_3NH_3^+ , Cs^+).

DOI: 10.1134/S0370274X19010065

В последние несколько лет металлоорганические галогенидные перовскиты вызывают огромный интерес как перспективные базовые материалы для нового поколения недорогих и эффективных солнечных элементов [1, 2]. Солнечные элементы, создаваемые на основе металлоорганических галогенидных перовскитов, демонстрируют в настоящее время непрерывный рост эффективности преобразования солнечной энергии вследствие сочетания в этих материалах большой диффузионной длины неравновесных носителей заряда и возможности перестройки ширины оптической запрещенной зоны, позволяющей перекрывать значительную часть солнечного спектра. Для солнечных элементов на основе металлоорганических перовскитов вида $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ недавно достигнута величина эффективности преобразования солнечной энергии порядка 23.3% [3] при сравнительно простой технологии, совместимой с технологиями массового производства. В то же время физика, обуславливающая высокую эффективность перовскитных солнечных элементов, продолжает оставаться не до конца ясной. Поэтому в настоящее время металлоорганические галогенидные перовскиты интенсивно исследуются с помощью самых различных методов [4–7]. В частности, выполнен ряд исследований в терагерцовой (ТГц) области спектра

электромагнитных волн [8–10]. Низкочастотные колебательные моды и их эволюция при изменении температуры наблюдались в перовскитных пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в области спектра 1–2 ТГц [10]. Авторами работ [9, 10] был сделан вывод о вкладе таких низкочастотных колебательных мод в фотопроводимость металлоорганического галогенидного перовскита наряду со вкладом свободных носителей. Однако вопрос интерпретации низкочастотных колебательных мод в металлоорганических галогенидных перовскитах остается не до конца ясным. В недавних работах [11, 12] нами были изучены электрические характеристики и оптические свойства в видимой области спектра ряда металлоорганических галогенидных перовскитов, нанокристаллов перовскитов и композитов на основе проводящих полимеров и перовскитных нанокристаллов.

В настоящей работе приведены результаты исследований тонких пленок металлоорганического галогенидного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и пленок, содержащих нанокристаллы CsPbI_3 , методом ТГц спектроскопии во временной области (ТСВО).

Образцы пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ перовскита были приготовлены из порошка, полученного из Xi'an Polymer Light Technology Corporation. Структура перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ состоит из $\text{CH}_3\text{NH}_3^{+3}$ катиона, окруженного двенадцатью ионами I^- , формирующими кубооктаэдрическую геометрию при температу-

¹⁾e-mail: alex.andrianov@mail.ioffe.ru

рах выше 327.4 К, причем кристаллическую структуру определяют ионы Pb^{2+} . При комнатной температуре перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ имеет тетрагональную кристаллическую структуру с $E_g \sim 1.8$ эВ [13].

Порошок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ был растворен в DMA (*N,N*-dimethylacetamide), а затем раствор перемешивался ультразвуком ($f \sim 20$ кГц) в течение 10 мин с использованием установки Bandelin Sonopuls HD 2070. Полученный раствор наносился на Si(B) подложку толщиной 450 мкм с удельным сопротивлением 10 Ом·см методом полива (*drop-cast*). Затем образцы высушивались в атмосфере азота при 100 °С в течение 30 мин. Чистая подложка Si(B) с удельным сопротивлением 10 Ом·см и толщиной 450 мкм использовалась как опорный образец (*reference sample*) в ТГц измерениях.

Нанокристаллы (НК) CsPbI_3 были синтезированы в додекане методом горячей инъекции олеата цезия в раствор иодида свинца в смеси олеиновой кислоты, олеиламина и додекана при 170 °С. Поверхность НК была стабилизирована олеиновой кислотой и молекулами олеиламина. НК CsPbI_3 характеризуются короткими временами роста; синтез прекращался через время порядка 5 с, после чего частицы отделялись от додекана посредством центрифугирования в присутствии изопропилового спирта (объемная доля 1:1) и диспергировались в толуоле. НК CsPbI_3 с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 1.8$ эВ имели кубическую форму с размером грани порядка 15 нм, аналогично НК, полученным в работе [11]. Техника нанесения НК CsPbI_3 на кремниевую подложку была аналогичной технике нанесения пленок металлоорганического галогенидного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в растворе DMA. По данным атомно-силовой микроскопии толщина полученных пленок перовскитов составляла порядка 1 мкм.

Измерения ТГц характеристик тонких пленок металлоорганического галогенидного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и пленок с НК неорганического перовскита CsPbI_3 , нанесенных на Si подложки, проводилось методом ТСВО (THz-TDS методика). Был применен дифференциальный вариант THz-TDS методики, описанный в деталях в работе [14]. Когерентное ТГц излучение генерировалось при нормальном падении на (100) пластинку *n*-InAs импульсов титан-сапфирового лазера длительностью 15 фс с центральной длиной волны 800 нм, следующих с частотой 80 МГц и имеющих энергию в импульсе порядка 2.5 нДж. Детектирование ТГц излучения осуществлялось с помощью кристалла ZnTe ориентации (110) и толщиной 1 мм методом электрооптического стробирования. Соотношение

сигнал/шум (С/Ш) в данной THz-TDS системе при отсутствии исследуемого образца составляет не менее 10000 в волновых формах (по амплитуде ТГц волны). В спектрах ТГц излучения С/Ш меняется по спектру: в максимуме спектра на частоте 1 ТГц оно составляет не менее 2500, а на краях полезной спектральной области при 0.2 и 2.9 ТГц С/Ш не менее 50.

В настоящей работе измерялось пропускание ТГц излучения при нормальном падении на образец Si с нанесенной на него пленкой перовскита. Измерения проводились со спектральным разрешением 0.1 ТГц при комнатной температуре (293 К) на воздухе с влажностью порядка 56 %. Обработывались участки ТГц волновых форм длительностью 10 пс до момента появления в волновой форме первого отражения исходного ТГц импульса от входной поверхности исследуемого образца (до первого ТГц эхо-импульса), чтобы избежать нежелательного влияния интерференционных эффектов на результаты измерений.

Комплексный коэффициент дифференциального пропускания, $K_d(\omega)$, образца с тонкой пленкой исследуемого материала ($\|d \frac{\omega}{c} \tilde{n}\| \ll 1$, где d – толщина пленки, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, $\tilde{n} = n + ik$ – комплексный показатель преломления материала пленки, c – скорость света, k – коэффициент экстинкции, прямо связанный с коэффициентом поглощения ТГц мощности $\alpha = 2 \frac{\omega k}{c}$) на толстой подложке с показателем преломления n_s может быть представлен в следующей форме [14]:

$$K_d(\omega) = \frac{E_{\text{dif}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = i \frac{\omega d}{c(n_s + 1)} (\tilde{n}^2 - 1) = i \frac{\omega d}{c(n_s + 1)} (n^2 - k^2 - 1 + i2nk). \quad (1)$$

В уравнении (1) $E_{\text{dif}}(\omega)$ есть комплексная амплитуда дифференциального ТГц сигнала для образца с исследуемой тонкой пленкой, которая есть $E_{\text{dif}}(\omega) = E_{\text{film}}(\omega) - E_{\text{ref}}(\omega)$, где $E_{\text{film}}(\omega)$ и $E_{\text{ref}}(\omega)$ есть, соответственно, комплексная амплитуда ТГц сигнала, прошедшего через образец с исследуемой пленкой, и амплитуда сигнала, прошедшего через опорный образец (образец без пленки). Комплексные амплитуды ТГц сигналов могут быть получены с помощью Фурье-преобразования соответствующих волновых форм. На рисунке 1 приведены характерные волновые формы ТГц сигналов, прошедших через чистую Si подложку и образец кремния с пленкой перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ толщиной 1 мкм. Ослабление амплитуды и временной сдвиг ТГц сигнала, прошедшего через исследуемый образец в сравнении с опор-

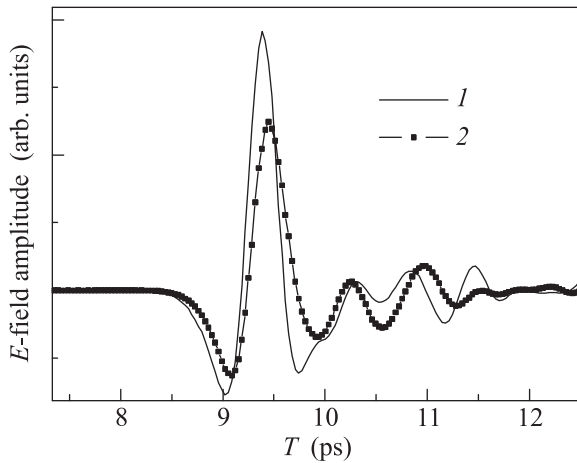


Рис. 1. Характерные волновые формы ТГц излучения, прошедшего через опорный образец *c*-Si (1), и излучения, прошедшего через образец с пленкой металлоорганического галогенидного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ толщиной 1 мкм (2)

ным ТГц сигналом, отражает временную задержку и поглощение ТГц импульса в пленке перовскита.

Обработка данных ТГц пропускания пленок перовскитов, проведенная с использованием уравнения (1), позволила получить спектры коэффициента экстинкции и показателя преломления для исследованных перовскитов в области спектра 0.2–2.9 ТГц. Необходимо добавить, что, несмотря на то, что измерения проводились на образцах перовскитов, находящихся на открытом воздухе, не было замечено деградации ТГц характеристик приготовленных пленок перовскитов. Результаты ТГц измерений, проведенных на свежеприготовленных образцах, воспроизводились после выдерживания образцов на воздухе в течение нескольких суток.

На рисунке 2 приведены результаты, полученные на тонких пленках металлоорганического галогенидного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. В спектре коэффициента экстинкции (характеристика поглощения) ясно видны резонансные особенности при 0.96 и 1.92 ТГц, а также слабая особенность при 2.7 ТГц. Важно отметить, что положение резонансных максимумов в спектре коэффициента экстинкции близко к положению точек перегиба в спектре показателя преломления (рис. 2). Наблюдаемые резонансные особенности в ТГц спектрах тонких пленок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отмеченные стрелками на рис. 2, по своему спектральному положению близки к особенностям, приведенным в работе [10], в которой были исследованы пленки аналогичного перовскита. В работе [10] резонансные особенности при частотах порядка 0.96 и 1.92 ТГц, наблюдаемые при

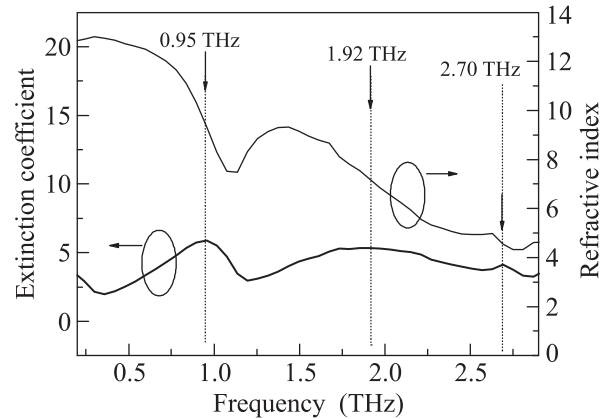


Рис. 2. ТГц спектры коэффициента экстинкции и показателя преломления для тонких пленок металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

комнатной температуре в спектрах поглощения перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, были отнесены к фоннным модам, соответствующим колебаниям связей Pb-I в тетрагональной фазе перовскита (колебания, связанные, соответственно, с изменением угла и длины связи Pb-I). Детальный анализ результатов работы [10] показывает, что особенность при частоте порядка 2.7 ТГц наблюдалась и в этих экспериментах. Особенность при 2.7 ТГц в работе [10] не обсуждалась и выглядит в приведенных в ней спектрах математически сглаженной, но данная особенность просматривается.

Спектры *k*- и *n*-параметров для тонких пленок, содержащих НК неорганического перовскита CsPbI_3 , приведены на рис. 3. Резонансы при 1.47 и 2.18 ТГц,

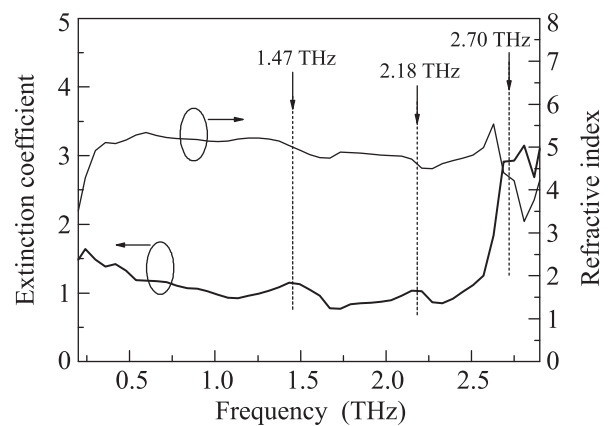


Рис. 3. ТГц спектры *k*- и *n*-параметров для пленок, содержащих нанокристаллы неорганического перовскита CsPbI_3

наблюдаемые в данных спектрах, по всей вероятности, соответствуют резонансам при 0.95 и 1.92 ТГц

в спектрах тонких пленок металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, но они смещены в высокочастотную область вследствие замещения метиламмонийной группы (МА- CH_3NH_3) цезием. Такой сильный сдвиг двух обсуждаемых низкочастотных колебательных мод при замене МА-группы атомами Cs в перовските может свидетельствовать в пользу того, что данные моды не являются чистыми колебаниями связей Pb-I. По-видимому, колебания, связанные с МА-катионом, оказывают существенное влияние на формирование двух данных низкочастотных мод в металлоорганическом галогенидном перовските $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Скорее всего, имеет место более сложный тип колебаний, чем просто колебания, обусловленные изменением угла и длины связи Pb-I. В таких колебаниях могут принимать участие движения МА-катиона, например, его качание как целого около положения равновесия. Важно добавить, что в работе [15], посвященной DFT моделированию динамики решетки в металлоорганическом галогенидном перовските $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, был сделан вывод о сильной связи между колебаниями, относящимися к неорганической системе $(\text{PbI}_3^-)_n$, и колебаниями органического CH_3NH_3^+ катиона. Помимо этого, в спектрах k - и n -параметров пленок с НК неорганического перовскита CsPbI_3 введен интенсивный резонанс при 2.7 ТГц (рис. 3), имеющийся также и в спектрах ТГц характеристик металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Природа резонанса при 2.7 ТГц не до конца ясна и этот вопрос требует дополнительных исследований. Необходимо отметить, что в работе [16], посвященной исследованию комбинационного рассеяния света (КРС) в перовските $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, наблюдалась слабая и широкая линия КРС при частоте порядка 94 см^{-1} (2.8 ТГц), которая была отнесена к колебаниям, связанным, главным образом, с неорганической компонентой (Pb-I) данного перовскита. Возможно, что наблюдаемый нами резонанс при 2.7 ТГц в спектрах k - и n -параметров исследованных перовскитов имеет ту же природу, что и упомянутый выше резонанс при 2.8 ТГц в КРС спектрах, и обусловлен колебательными модами в неорганической компоненте перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, которые становятся активными в поглощении вследствие структурного беспорядка, присущего перовскитам, полученным методом полива [17].

Вопрос выяснения природы ТГц колебательных мод в перовските $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ очень важен, поскольку такие колебательные моды оказывают существенное влияние на поведение неравновесных носителей заряда вследствие сильной электрон-фононной связи в этом материале [18, 19]. Поэтому идентифика-

ция низкочастотных колебательных мод, знание их природы и поведения в пленках металлоорганических галогенидных перовскитов может существенно прояснить интерпретацию фотофизических и излучательных процессов, протекающих в таких перовскитах и широко используемых в настоящее время для создания солнечных элементов и светодиодов.

На рисунке 4 приведены спектры действительной части ТГц проводимости пленок металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и пленок с НК неорганического перовскита CsPbI_3 , определенной из данных ТСВО измерений (действительная часть проводимости связана с мнимой частью диэлектрической проницаемости, ϵ_{im} , соотношением $\sigma_{\text{real}} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_{\text{im}}$, где ϵ_0 – электрическая постоянная [20]). Можно видеть, что все упомянутые выше низкочастотные резонансы в ТГц спектрах k - и n -параметров проявляются также и в частотных зависимостях оптической проводимости. Спектры оптической проводимости были обработаны с использованием модели осцилляторов Лоренца (ЛО-модель) для комплексной диэлектрической функции [21]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \sum_j \frac{\Omega_j^2}{(\omega^2 - \omega_j^2) + i\omega\gamma_j}, \quad (2)$$

где ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ω_j , γ_j и Ω_j есть, соответственно, резонансная частота, константа затухания и нормализованная сила осциллятора, $j = 1, 2, 3$ – номер осцилляторов. В подписи к рис. 4 приведены полученные параметры осцилляторов. Как видно из рис. 4, ЛО-модель с тремя осцилляторами неплохо описывает спектры оптической проводимости при частотах выше 0.7 ТГц для пленок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и выше 1.3 ТГц для пленок с НК перовскита CsPbI_3 . При низких же частотах ЛО-модель явно не передает наблюдаемый частотный ход проводимости, что мы связываем с существенным вкладом свободных носителей. С использованием комбинированной модели Друде–Лоренца (DLO-модель) [21], в которой добавляется еще два параметра – плазменная частота ω_P и частота столкновений свободных носителей Γ :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} - \sum_j \frac{\Omega_j^2}{(\omega^2 - \omega_j^2) + i\omega\gamma_j}, \quad (3)$$

спектры оптической проводимости исследованных перовскитов описываются значительно лучше (см. рис. 4). Полученные моделированием как по ЛО-, так и по DLO-модели значения резонансных частот для всех колебательных мод одинаковы (см. подпись к рис. 4). При переходе от одной модели к другой

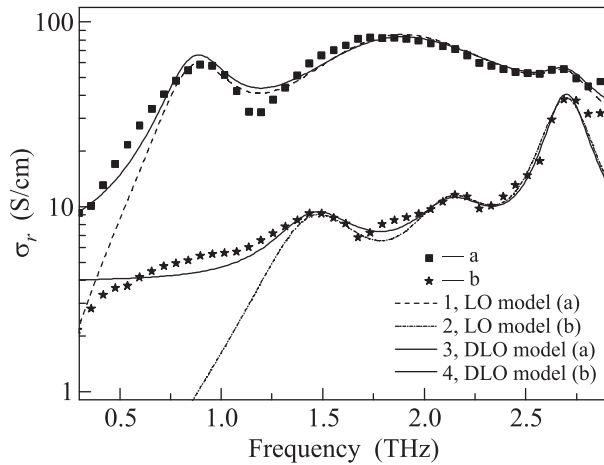


Рис. 4. Частотные зависимости реальной части электрической проводимости для пленок металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (a) и пленок с НК неорганического перовскита CsPbI_3 (b). Точки – данные эксперимента. Кривые 1 и 2 – результат аппроксимации данных по модели Лоренца (уравнение (2)) с тремя осцилляторами (здесь и ниже 1, 2 и 3 – номера осцилляторов) для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (a) и CsPbI_3 (b), соответственно, со следующими параметрами: (a) – $\omega_1/2\pi = 0.9$ ТГц, $\gamma_1/2\pi = 0.39$ ТГц, $\Omega_1/2\pi = 0.94$ ТГц; $\omega_2/2\pi = 1.9$ ТГц, $\gamma_2/2\pi = 1.18$ ТГц, $\Omega_2/2\pi = 2.1$ ТГц; $\omega_3/2\pi = 2.7$ ТГц, $\gamma_3/2\pi = 0.27$ ТГц, $\Omega_3/2\pi = 0.48$ ТГц. (b) – $\omega_1/2\pi = 1.47$ ТГц, $\gamma_1/2\pi = 0.53$ ТГц, $\Omega_1/2\pi = 0.44$ ТГц; $\omega_2/2\pi = 2.14$ ТГц, $\gamma_2/2\pi = 0.48$ ТГц, $\Omega_2/2\pi = 0.43$ ТГц; $\omega_3/2\pi = 2.7$ ТГц, $\gamma_3/2\pi = 0.27$ ТГц, $\Omega_3/2\pi = 0.68$ ТГц. Кривые 3 и 4 – результат аппроксимации данных по модели Друде–Лоренца (уравнение (3)) с тремя осцилляторами для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (a) и CsPbI_3 (b), соответственно, со следующими параметрами: (a) – $\Gamma = 63.2$ ТГц, $\omega_p = 73.2$ ТГц; $\omega_1/2\pi = 0.9$ ТГц, $\gamma_1/2\pi = 0.36$ ТГц, $\Omega_1/2\pi = 0.90$ ТГц; $\omega_2/2\pi = 1.9$ ТГц, $\gamma_2/2\pi = 1.18$ ТГц, $\Omega_2/2\pi = 1.97$ ТГц; $\omega_3/2\pi = 2.7$ ТГц, $\gamma_3/2\pi = 0.28$ ТГц, $\Omega_3/2\pi = 0.46$ ТГц. (b) – $\Gamma = 50.1$ ТГц, $\omega_p = 47.5$ ТГц; $\omega_1/2\pi = 1.47$ ТГц, $\gamma_1/2\pi = 0.45$ ТГц, $\Omega_1/2\pi = 0.32$ ТГц; $\omega_2/2\pi = 2.14$ ТГц, $\gamma_2/2\pi = 0.42$ ТГц, $\Omega_2/2\pi = 0.33$ ТГц; $\omega_3/2\pi = 2.7$ ТГц, $\gamma_3/2\pi = 0.23$ ТГц, $\Omega_3/2\pi = 0.75$ ТГц

незначительно меняются только константы затухания и силы осцилляторов колебательных мод.

В заключение, в работе проведены исследования низкочастотных колебательных мод в тонких пленках на основе металлоорганического галогенидного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и нанокристаллов неорганического перовскита CsPbI_3 в терагерцовой спектральной области (0.2–2.9 ТГц) при комнатной температуре. В ТГц спектрах коэффициента экстинкции и показателя преломления пленок металлоорганического галогенидного перовскита в тетрагональной

фазе наблюдается проявление двух основных колебательных мод при 0.95 и 1.92 ТГц, а также наблюдается слабая мода при 2.7 ТГц. Подобные низкочастотные колебательные моды выявлены также в пленках, содержащих нанокристаллы неорганического галогенидного – йодно-свинцового – цезиевого перовскита. Однако основные колебательные моды в пленках последнего типа смещены в сторону высоких частот по сравнению с модами в металлоорганическом галогенидном – йодно-свинцовом – перовските и приходятся на частоты 1.47 и 2.18 ТГц соответственно. Наблюдаемую закономерность трудно интерпретировать в рамках предложенного в предыдущих работах объяснения основных колебательных мод при 0.92 и 1.92 ТГц в металлоорганическом $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ перовските чистыми колебаниями связей Pb-I. Вполне возможно, что колебания, связанные с катионом (CH_3NH_3^+ , Cs^+), вносят сильный вклад в формирование основных ТГц низкочастотных мод в рассматриваемых перовскитах. Возможность идентифицировать колебательные моды и предсказать их видоизменение при изменении состава перовскитов потенциально может способствовать интерпретации фотофизики солнечных элементов на основе металлоорганических галогенидных перовскитов.

Работа была выполнена при поддержке программы Президиума РАН И.7 “Актуальные проблемы фотоники, зондирование неоднородных сред и материалов”.

1. N. J. Leon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, *Nature* **517**, 476 (2015).
2. W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, *Science* **348**, 1234 (2015).
3. *National Renewable Energy Laboratory, Best Research Cell Efficiencies*, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>; accessed: September 2018.
4. C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **52**, 9019 (2013).
5. H. S. Jung and N.-G. Park, *Small* **11**, 10 (2015).
6. V. D. Innocenzo, G. Grancini, M. J. P. Alcocer, A. R. S. Kandada, S. D. Stranks, M. M. Lee, G. Lanzani, H. J. Smith, and A. Petrozza, *Nat. Commun.* **5**, 3586 (2014).
7. T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wai, S. C. Mhaisalkar, M. Graetzel, and T. J. White, *J. Mat. Chem. A* **1**, 5628 (2013).
8. C. Wehrenfennig, C. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, and L. H. Herz, *Adv. Matter.* **26**, 1584 (2014).
9. C. La-o-vorakit, T. Salim, M. T. Khuc, R. Haselsberger, H. Su, Y. M. Lam, R. A. Markus, M.-E. Michel-Beyerle, and E. E. M. Chia, *Nat. Commun.* **6**, 7903 (2015).

10. C. La-o-vorakit, J. Kadro, T. Salim, D. Zhas., T. Ahmed, Y. M. Lam, J.-X. Zhu, R. A. Marcus, M.-E. Michel-Beyerle, and E. E. M. Chia, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1 (2016).
11. A. N. Aleshin, I. P. Shcherbakov, E. V. Gushchina, L. B. Matyushkin, and V. A. Moshnikov, *Organic Electronics* **50**, 213 (2017).
12. A. N. Aleshin, I. P. Scherbakov, I. N. Trapeznikova, and V. N. Petrov, *Phys. Solid State* **59**, 2486 (2017).
13. Y.-H. Lin, P. Pattanasattayavong, and T. D. Anthonoulos, *Adv. Mater.* **29**, 1702838 (2017).
14. A. V. Andrianov, A. N. Aleshin, V. N. Truhin, and A. V. Bobylev, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 265101-6 (2011).
15. F. Brivo, J. M. Frost, J. M. Skelton, A. J. Jackson, O. J. Weber, M. T. Weller, A. R. Goni, A. M. A. Leguy, P. R. F. Barnes, and A. Walsh, *Phys. Rev. B* **92**, 144308-8 (2015).
16. C. Quarti, G. Grancini, E. Mosconi, P. Bruno, J. M. Ball, M. M. Lee, H. J. Snaith, A. Petrozza, and F. De Angelis, *Phys. Chem. Lett.* **5**, 279 (2014).
17. A. Poglitsch and D. Weber, *J. Chem. Phys.* **87**, 6373 (1987).
18. C. Wehrenfennig, M. Lim, H. J. Snaith, M. B. Jonston, and L. M. Hertz, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1300 (2014).
19. C. Wehrenfennig, M. Lim, H. J. Snaith, M. B. Jonston, and L. M. Hertz, *Energy Environ. Sci.* **7**, 2269 (2014).
20. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, Наука, М. (1975), с. 570.
21. A. Ugawa, G. Ojima, K. Yakushi, and H. Karoda, *Phys. Rev. B* **38**, 5122 (1988).