

УДК 621.382+539.293

## Современное состояние и перспективы развития технологии органогалогенидных перовскитных солнечных ячеек: кристаллическая структура и формирование тонких пленок, морфология, обработка, деградация и повышение стабильности с использованием углеродных нанотрубок

© 2017 г. Н. Р. Ашуров<sup>1</sup>, Б. Л. Оксенгендлер<sup>1</sup>, С. Е. Максимов<sup>1</sup>, С. Ш. Рашидова<sup>1</sup>,  
А. Р. Иштеев<sup>2,§</sup>, Д. С. Саранин<sup>2</sup>, И. Н. Бурмистров<sup>2</sup>, Д. В. Кузнецов<sup>2</sup>, А. А. Захидов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> *Национальный университет Узбекистана,  
ул. А. Кадыри, д. 7б, Ташкент, 100128, Узбекистан*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

<sup>3</sup> *Университет Техаса в Далласе,  
800 Вест Кемпбелл Роуд, Ричардсон (Техас), 75080, США*

**Аннотация.** Рассмотрены фундаментальные проблемы современного состояния исследований в области органо–неорганических органогалогенидных перовскитов (ОГП) в качестве основы для создания солнечных ячеек с повышенной эффективностью. Приведены данные о разнообразии перовскитов и их основных свойствах. Дана хронология развития исследований в данном направлении — структурные аспекты ОГП–перовскитов, от самых первых двумерных до современных трехмерных перовскитов с формулой  $\text{MAPbI}_3$ , а также важных технологических аспектов создания структуры гладких тонких пленок с использованием разнообразных методов, в частности, подбора растворителей, нанесения покрытий методами центрифугирования и погружения, вакуумного осаждения, технологии катионного обмена, наноимпринта (в особенности, разносторонней роли полимеров). Проанализированы наиболее важные теоретические проблемы, в частности, электронная структура решетки, дефектно–примесные состояния в чистых и смешанных перовскитах, подавление электронно–дырочной рекомбинации, сверхбольшие времена жизни и диффузионные длины. Рассмотрены эффекты деградации, связанные с влажностью и фотооблучением, а также деградация металлических электродов на солнечных ячейках на основе ОГП. Продемонстрировано применение углеродных наноструктур — углеродных нанотрубок (УНТ) и графена — в качестве стабильных полупрозрачных коллекторов заряда на поверхности ОГП–перовскитов на примере оригинальных результатов, полученных авторами.

**Ключевые слова:** перовскит, солнечная ячейка, фотоэлектрический, органическая солнечная ячейка, стабильность, тонкая пленка, углерод, углеродные нанотрубки, графен, полимер, наноимпринт

### Введение

Глобальный энергетический кризис и загрязнение окружающей среды становятся угрожающими факторами в развитии человечества. Решение этих проблем ведется в разработке эффективных альтернативных возобновляемых источников энергии. Безусловно, среди множества таких природных

источников, лидирующее место принадлежит солнечному излучению.

В отличие от традиционных источников, как уголь и горючее топливо, солнце обеспечивает надежное, устойчивое и стабильное снабжение энергией. Традиционные солнечные ячейки на основе кремния и других сочетаний неорганических полупроводников дают конверсию до 30 %, однако

**Ашуров Нигмат Рустамович**<sup>1</sup> — научно–исследовательский центр химии и физики полимеров; **Оксенгендлер Борис Леонидович**<sup>1</sup> — научно–исследовательский центр химии и физики полимеров; **Максимов Сергей Евлантиевич**<sup>1</sup> — научно–исследовательский центр химии и физики полимеров; **Рашидова Сайёра Шарафовна**<sup>1</sup> — научно–исследовательский центр химии и физики полимеров; **Иштеев Артур Рустэмович**<sup>2,§</sup> — научно–образовательный центр «Энергоэффективность», e-mail: arturishteev@misic.ru; **Саранин Данила Сергеевич**<sup>2</sup> — научно–образовательный центр «Энергоэффективность»; **Бурмистров Игорь Николаевич**<sup>2</sup> — научно–образовательный центр «Энергоэффективность»; **Кузнецов Денис Валерьевич**<sup>2</sup> — научно–образовательный центр «Энергоэффективность»; **Захидов Анвар Абдулахатович**<sup>2,3</sup> — кафедра физики

§ Автор для переписки

их масштабное применение сдерживает высокая стоимость.

Фотовольтаические устройства (**ФУ**), конвертирующие солнечный свет в электричество, лежат в основе многих рецептов и технологии создания солнечных ячеек. Поэтому развитие новых экономических технологий **ФУ** представляет значительный интерес для промышленности.

Перечень альтернативных, многообещающих технологий **ФУ**, имеющих низкую цену, включает органическую фотовольтаику (**OPV**), солнечные ячейки, в которых в качестве абсорберов используют красители (**DSSCs**) и тонкопленочные технологии.

Эффективность абсорберов определяется шириной интервала поглощения длин волн солнечного спектра (350–950 нм) и полнотой конверсии падающего света на заряды.

Тонкопленочные солнечные ячейки значительно дешевле по сравнению с высококристаллическим кремнием благодаря низкой стоимости исходных компонентов и процесса изготовления. В то же время классические ячейки на тонкопленочном Si и неорганических компаундных полупроводников при их изготовлении требуют использования вакуума и высоких температур, что неминуемо приводит к удорожанию. Органические фотовольтаические ячейки технологичны в изготовлении, однако ввиду фундаментальных энергетических затрат (потерь) в процессе диссоциации зарядов на объемных гетеропереходах значительно уступают кремниевым ячейкам по конверсии.

### Хронология развития солнечных ячеек на основе перовскитов

Перовскиты с общей формулой  $ABX_3$ , аналогичные природного минерала  $CaTiO_3$ , были открыты Д. Вебером в 1987 г., структура и свойства которых подробно изучены D. V. Mitzu с соавторами [1–5] при создании полевых транзисторов и светодиодов, а полные характеристики соединений  $ABX_3$  дана группой С. С. Stoumpos [6]. Полупроводниковые перовскиты (**ПП**) — особый класс материалов, отвечающих всем необходимым требованиям, предъявляемым к абсорберам солнечного излучения, а именно, это прямозонные **ПП**, обладающие высоким коэффициентом абсорбции и подвижностью зарядов [7–8]. Перовскиты технологичны в плане формирования соответствующих слоев через раствор на различных подложках.

Начало использования перовскитов связано с солнечными ячейками на основе красителей. Первая солнечная ячейка на основе перовскита  $CH_3NH_3PbBr_3$  с  $I^-/I_3^-$  электролитом с конверсией 2,19 % была создана Т. Miyasaka с соавторами в 2006 г. [9]. Впоследствии той же группой за счет мо-

дификации мезопористого оксида титана и природы электролита удалось на перовскитах  $CH_3NH_3PbBr_3$  и  $CH_3NH_3PbI_3$  достичь конверсии 3,13 и 3,81 % соответственно [10]. Примечательным является то, что на бромистом перовските напряжение открытой цепи ( $V_{oc}$ ) составило около 1 В. Однако авторы заметили, что ввиду растворения перовскитов в ацетонитриле ячейки быстро теряют свою работоспособность. Замена ацетонитрила на неполярный растворитель — этилацетат [11] позволил получить конверсию 6,2 % (значительно выше, чем при использовании красителя № 719 — 3,89 %). Однако и в этом случае и по той же причине ячейки в течение 10 мин. теряли свою эффективность на 80 %. Необходимо отметить то, что ввиду размерной зависимости оптоэлектрических характеристик авторы отнесли архитектуру созданной ячейки к классу ячеек сенсibilизированных квантовыми дотами (**КД**), в качестве которых выступает в данном случае  $CH_3NH_3PbI_3$ . Использование **КД** (CdS, CdSe, PbS, PbSe, InP, InAs,  $Sb_2S_3$ ) как абсорберов взамен красителей явился наиболее значимым этапом в развитии солнечных ячеек [10–15].

Несмотря на хорошие фотовольтаические параметры, ячейки на основе квантовых дот нестабильны. Им присущи низкие  $V_{oc}$  и быстрая рекомбинация зарядов, которые препятствуют достижению высокой эффективности.

Решение проблемы растворимости перовскита в жидком электролите было найдено в работе Н.-S. Kim с соавторами [16] путем замены электролита дырочнопроводящим полупроводником spiro-OMeTAD (2,2',7,7' — tetrakis (N, N-dimethoxyphenylamine) — 9,9' — spirobifluorene). Конверсия составила 9,7 % с сохранением работоспособности на уровне данной конверсии до 500 ч. Используя фотоиндуцированную абсорбционную спектроскопию авторы обнаружили два процесса — инжекцию дырок с перовскита на spiro-OMeTAD и электронов на мезопористой  $TiO_2$ .

Немного позже, но в том же году L. Etgar с соавторами [17] продемонстрировал, что наночастицы йодистого перовскита могут одновременно проявлять свойства абсорбера и проводника дырок. На ячейке без дырочного транспортера с использованием нанопластин оксида титана экспонированных в плоскости 001 получена конверсия 5,5 % при стандартной мощности солнечного симулятора AM 1,5 1000 Вт/м<sup>2</sup> и 7,3 % при более низкой интенсивности 100 Вт/м<sup>2</sup>. В другой работе, в те же сроки М. М. Lee [18], используя тонкопленочную технологию показал, что смешанный перовскит  $CH_3NH_3PbI_2Cl$  обладает одновременно свойствами прекрасного абсорбера и проводника электронов. Используя spiro-OMeTAD в качестве дырочного транспортера и мезопористый  $Al_2O_3$  (изолятор с шириной запрещенной зоны 7–9 эВ) взамен оксида титана авторы получили

конверсию 10,9 % (с оксидом титана — 8 %). Ячейки такой конструкции получили название мезосупер-структурированные. В ряду ключевых аспектов развития данного направления особо следует отметить экспериментальный факт, обнаруженный группой Н. J. Snaith [19] при измерении диффузионной длины пробега электронов и дырок на планарной конфигурации ячеек ( $p-i-n$ -структура) на основе йодистого и допированного хлором перовскитов. Эти величины достаточно сбалансированы и составляют в среднем порядка ~100 нм и более 1000 нм соответственно. Несмотря на то, что причины такого поведения до сих пор не выявлены, тем не менее, эти результаты легли в основу выбора архитектуры ячеек с йодистым и смешанным перовскитом. А именно, при работе с  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$  приемлема мезопористая конфигурация ячейки, тогда как с  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  вполне подходит планарная конфигурация ячейки. С практической точки зрения, последняя более предпочтительна ввиду технологичности. В серии последующих работ, опубликованных в 2013—2015 гг. практически все отмечали важность получения высококачественной пленки перовскита с максимальной степенью кристалличности и покрытия соответствующей подложки (мезопористые, либо блочные оксиды металлов). Решение этих проблем и обеспечило столь стремительное усиление конверсионного показателя ячеек на основе перовскитов. Детальное рассмотрение данной проблемы в основном связано с неконтролируемым развитием морфологии в процессе пленкообразования перовскита. Группой М. Grätzel [20, 21] осуществлена последовательная депозиция прекурсоров йодистого перовскита, а именно, на первой стадии из раствора  $\text{PbI}_2$  формируется пленка на мезопористой подложке с последующим окунанием в раствор йодистого метиламмония. В результате предложенного способа были получены ячейки с высокой воспроизводимостью и конверсией ~15 %. Развивая идеи оптимизации условий формирования перовскитной пленки Н. J. Snaith [22] с соавторами осуществил вакуумную депозицию прекурсоров  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  в планарной конфигурации ячейки и получил конверсию ~15,4 %.

Учитывая, что вакуумная депозиция относится к классу сложных технологических процессов Q. Chen [23] предложил аналогичную технологию, разработанной в работе [20], отличающейся второй стадией, взамен окунания пленка йодистого свинца подвергается воздействию паров йодистого метиламмония. Кинетически благоприятные условия взаимодействия прекурсоров приводит к формированию качественной пленки перовскита с оптимальным покрытием блочного оксида титана в планарной конфигурации ячейки на основе йодистого перовскита. В результате для данного перовскита получен наилучший конверсионный показатель, превышаю-

щий 12 %. Заслуживает внимания трехстадийная технология получения перовскитной пленки [24], предложенная технология позволяет исключить наличие в пленке непрореагировавшего  $\text{PbI}_2$ .

Огромное внимание исследователи уделили выбору и модификации материалов, обеспечивающих транспорт электронов и дырок. Модификация в планарной конфигурации ячеек блочного оксида титана малыми количествами графена [25] и titanium diisopropoxide bis (acetilacetate) [26] с целью уменьшения последовательного сопротивления позволили достичь конверсии на смешанном перовските 15,6 и 15,9 % соответственно. Согласование энергетических уровней дырочно-проводящего компонента (*polytriarylamine* — ПТАА) [27, 28] и *spiro* — ОМеТAD [29] и оптимизация последовательного сопротивления позволило [30] усилить конверсию с 16 до 19,3 % соответственно.

Стремительный рост публикаций за последние годы и вместе с ними конверсионных показателей (рис. 1) ячеек на основе перовскитов по сравнению с альтернативными подходами, свидетельствуют об обоснованности прогнозов [31] о достижении 20 % конверсии и есть все основания надеяться, что в ближайшее время эти показатели будут сопоставимы с ячейками на основе кристаллического кремния.

Необычно быстрый и стабильный рост производительности перовскитных фотоэлектрических элементов основан на физических процессах, которые обнаруживаются в трехмерных перовскитных полупроводниках. Хотя многие из них еще не достаточно изучены, авторы рассмотрели наиболее важные и необычные особенности электронных и оптических свойств перовскита, которые были обнаружены различными группами исследователей [32—34].

Впечатляющая эффективность преобразования энергии солнечных элементов на основе гибридных перовскитов галогенида свинца, о которых сообщалось в последние годы, все еще требует твердого понимания их микроскопического происхождения. Таким образом, плотность фотоносителей и собственная холловская подвижность, непосредственно полученные в этих материалах при измерениях стационарного переноса, однозначно демонстрируют, что подавляются процессы электронно-дырочной рекомбинации и захвата заряда. Коэффициент электронно-дырочной рекомбинации, явно измеренный в экспериментах ([35] на эффекте Холла) ( $10^{-11}$ — $10^{-10}$   $\text{cm}^3/\text{s}$ ), находится на одном уровне с некоторыми из самых низких коэффициентов в высокочистых монокристаллах прямозонных неорганических полупроводников. Такие как GaAs. Время жизни установившегося носителя (до ~3 мс) и длина диффузии (до ~650 мкм), полученные непосредственно в измерениях электрического переноса, показывают, что эти параметры намного больше в этих гибридных материалах, обработанных на осно-

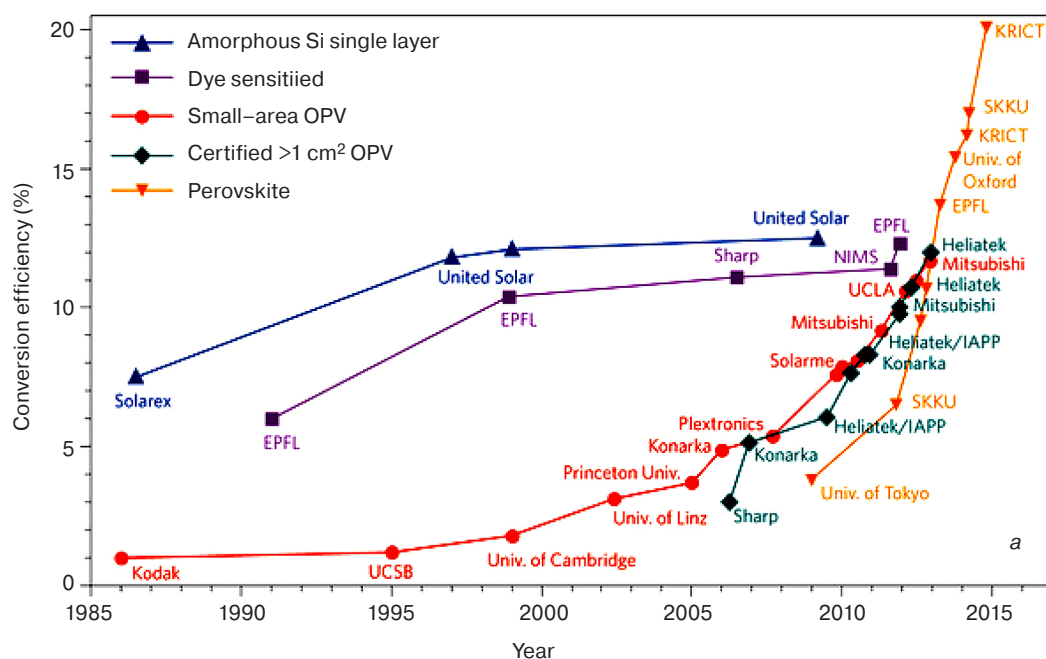
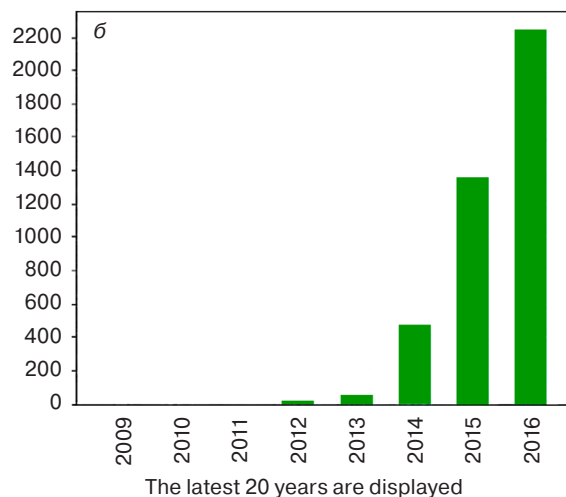


Рис. 1. Показатели эффективности фотоэлементов третьего поколения (разрабатываемых) по годам (а). Оранжевая линия показывает резкий рост эффективности перовскитных солнечных ячеек. Количество публикаций по перовскитным солнечным ячейкам, согласно данным WOS (б) (приводится с разрешения [32]).

Fig. 1. (a) Efficiency records vs year of third generation (emerging) PVs. The orange line indicates that the efficiency of PSCs has improved dramatically. Reprinted with permission from [32] (б) The number of publications "perovskite solar cell" according to WOS



ве растворов или паров, чем в наилучшие доступные прямозонные неорганические полупроводники, что поистине удивительно, если иметь в виду «легкую и низкотемпературную» обработку этих пленок [36]. Наши результаты ясно показывают, что относительно медленный перенос носителей заряда с собственной холловской подвижностью монокристалла до  $\sim 60 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  и подавленная рекомбинация  $e-h$  имеют внутреннее происхождение. Было высказано предположение, что один из типов объяснения этого эффекта связан с новым типом полярона, образованного вращением диполей органического метиламмония, окружающих носители заряда, заряженные примеси или ловушки, которые могут объяснить наблюдаемое поведение. Этот поляронный эффект может не только уменьшить подвижность носителей заряда, но также значительно уменьшить сечение кулоновского захвата и скорость захвата в гибридных перовскитах [37]. Эффективное отталкивание между поляронами противоположно заряженных поляронов (через эффекты интерференции поляризационной ближней поляризации) может еще больше подавить рекомбинацию. Другое возможное объяснение упомянутых эффектов связано с «защищенной» природой носителей в гибридных перовскитах, благодаря которой носители защищены от рассеяния, от рекомбинации, от захвата.

Происхождение этой «защиты» до сих пор активно обсуждается [38, 39].

### Экспериментальные аспекты

**Перовскиты.** Перовскитные материалы были названы Густавом Розе в 1839 г. в честь графа Льва Алексеевича Перовского. Первая статья о галогениде свинца была опубликована Х.Л. Веллесом в 1892 г. [40]. В ней обсуждались галогенидные (Cl, Br, I) перовскиты на основе Cs и Pb.

Органо-неорганические перовскиты с самого начала привлекли значительное внимание благодаря их уникальной структуре, представляющей собой чередующиеся органические и неорганические слои. Однако, основное внимание к перовскитам было вызвано их свойствами, главным образом оптоэлектрическими, например, большими коэффициентами поглощения, высокими подвижностями носителей заряда и большой диффузионной длиной экситонов.



Первые работы по свинцово-галогенидным органо-неорганическим перовскитам, опубликованные Д. Вебером в 1978 г. [41, 42], были посвящены перовскитам на основе Sn и Pb с формулой органической составляющей  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Исторически двумерные перовскиты со схематической структурой, изображенной на рис. 2, активно исследовались, в частности, D. Mitzi и соавторами [2—4, 43, 44]. Слоистые перовскиты представляют из себя типичные сэндвич-структуры: фактически, их структура образуется в результате чередования неорганических и углеводородных областей, в результате чего каждый неорганический слой заключен между двумя углеводородными слоями и наоборот.

Органическая составляющая сэндвич-структур может состоять из двойного слоя или монослоя (в случае диаммония) органических катионов (рис. 2, а). Структура двойного слоя образуется, если катионы являются монофункциональными (например, моноаммоний), в этом случае аммониевая сторона катиона связывается водородно-ионной связью с галогенами в одном неорганическом слое, а органическая группа находится в пространстве между неорганическими слоями [45, 46]. В случае бифункциональных органических катионов (катионы диаммония, рис. 2, б) между неорганическими слоями находится органический монослой с расположенными на каждой стороне функциональными (на-

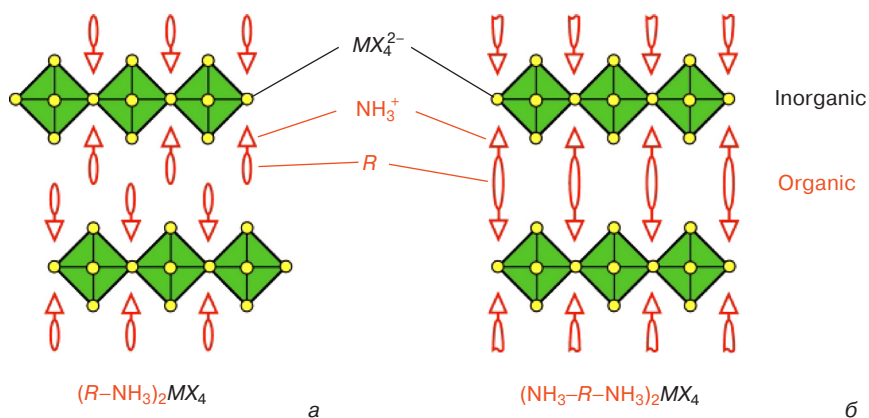


Рис. 2. Схема однослойных ( $n = 1$ ) перовскитов с ориентацией  $\langle 100 \rangle$  с органическими катионами моноаммония ( $\text{R}-\text{NH}_3^+$ ) (а) и диаммония ( $\text{NH}_3^+-\text{R}-\text{NH}_3^+$ ) (б) [45]

Fig. 2 Schematic representation of single-layer ( $n = 1$ )  $\langle 100 \rangle$ -oriented perovskites with (a) monoammonium ( $\text{R}-\text{NH}_3^+$ ) or (b) diammonium ( $\text{NH}_3^+-\text{R}-\text{NH}_3^+$ ) organic cations [45]

пример, аммоний) группами, вследствие чего между слоями отсутствует Ван-дер-Ваальсова щель.

Теоретически, неорганические слои можно сформировать из трехмерной перовскитовой структуры  $\text{AMX}_3$  если вырезать вдоль одного из кристаллографических направлений кристаллической решетки [45] (рис. 3—5).

Природа катионов А первоначально зависит от направления разрезания кристаллической решетки. В общей формуле традиционных перовскитов ( $\text{AMX}_3$ ) катионы А обычно представляют собой ионы металла, например, кальция, калия, натрия, стронция, свинца, церия (или иных редкоземельных металлов) и т.д.

В органо-неорганическом гибридном перовските А замещается органическими катионами [45]. В связи с ограниченным пространством в трехмер-

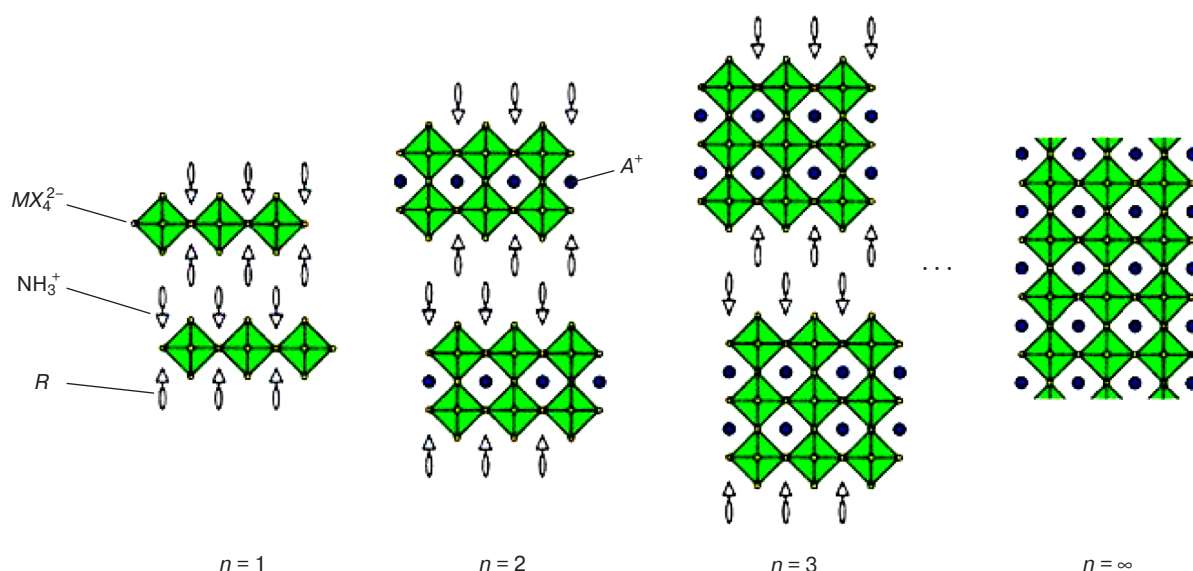
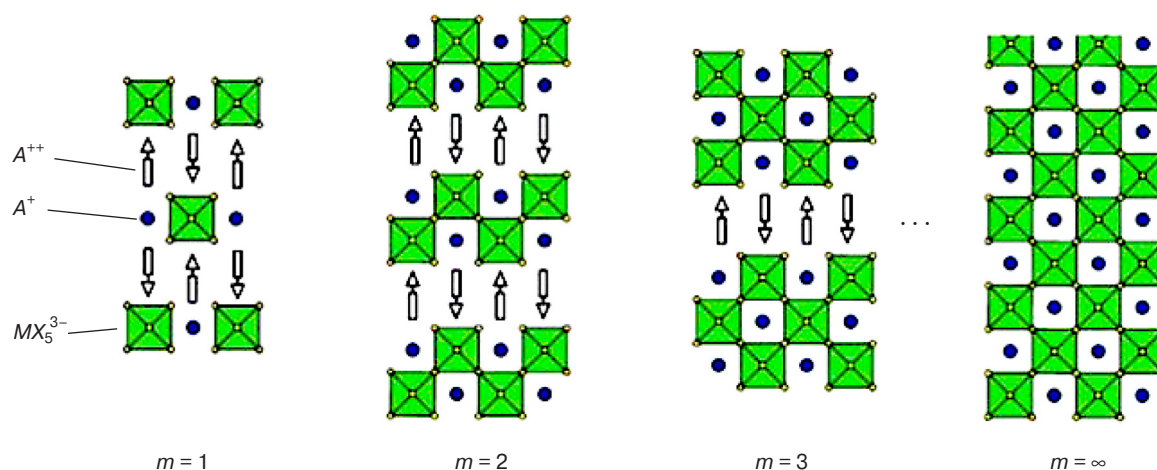
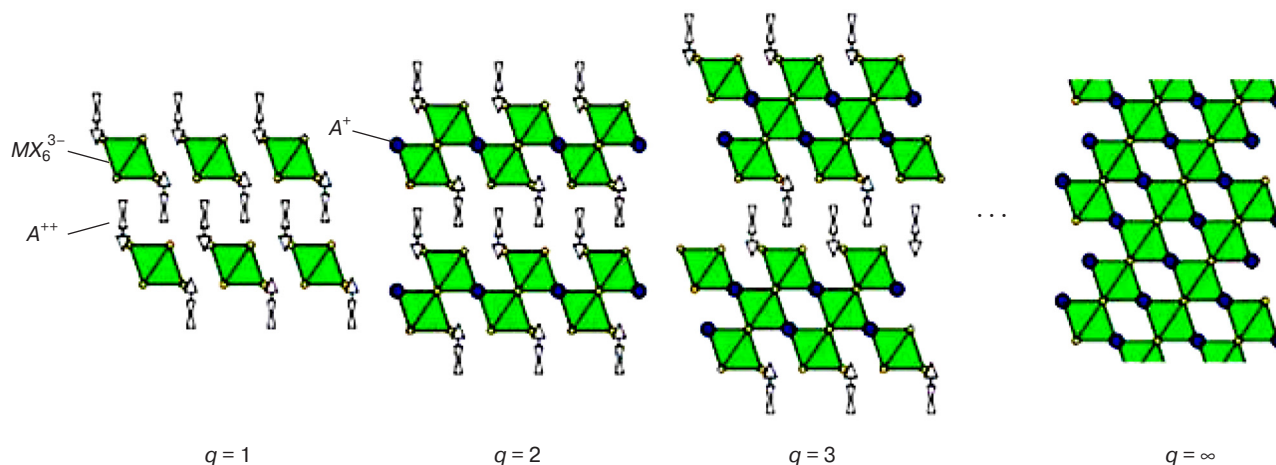


Рис. 3. Гибридные перовскиты с ориентацией  $\langle 100 \rangle$  с общей формулой  $(\text{RNH}_3)_2\text{A}_{n1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$ . Толщина органических пластин увеличивается в сторону трехмерной структуры при увеличении  $n$  [45]

Fig. 3 The  $\langle 100 \rangle$ -oriented hybrid perovskite series with general formula of  $(\text{RNH}_3)_2\text{A}_{n1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$ . The thicknesses of inorganic slabs increase and toward 3D structure with increasing  $n$  [45]

Рис. 4. Схема семейства слоистых гибридных перовскитов с ориентацией  $\langle 110 \rangle$  [45]Fig. 4 Schematic representation of the  $\langle 110 \rangle$ -oriented family of layered hybrid perovskites [45]Рис. 5. Схема семейства слоистых гибридных перовскитов с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  [45]Fig. 5 Schematic representation of the  $\langle 111 \rangle$ -oriented family of layered hybrid perovskites [45]

ный перовскит могут внедряться только органические катионы небольшого размера. Обычно органические катионы состоят из трех или меньшего числа связей С—С или С—N. Наиболее распространенные примеры — метиламмоний или еще больший по размеру формамидин.

Ранее были сделаны наблюдения, что катионы малого размера  $[\text{CH}_3\text{NH}_2]\text{HI}$  занимают вакансии полиоктаэдров  $\text{PbI}_2$ , а более крупные катионы  $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]\text{HI}$  располагаются по обеим сторонам перовскитовых пластин в результате самоупорядочивания. Несмотря на отсутствие однозначных экспериментальных результатов, показывающих, как молекулы организуются в виде слоистых структур, принято считать, что причины самоупорядочивания молекул могут быть следующими [46]: а) неорганические ионы предпочтительно образуют удлиненные сетки октаэдров за счет ионной связи, б) органические молекулы связываются водородно-ионными связями с неорганическими листами перовскита с обеих сторон, в) органические R-группы переплета-

ются между органическими листами по механизму Ван-дер-Ваальсова взаимодействия.

Слоистые перовскитовые системы могут формироваться в случаях, если трехмерный кристалл перовскита вырезается вдоль одного из трех кристаллографических направлений:  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  или  $\langle 111 \rangle$  [45] (рис. 3).

Листы перовскита, ориентированные вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , теоретически образуются из трехмерных структур  $\text{AMX}_3$ , вырезанных вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  (рис. 4). Такие перовскиты могут стабилизироваться за счет взаимодействия катионов метиламмония и иодоформамидина, либо катионов иодоформамидина между собой [2, 47]. В приведенном выше примере катионы иодоформамидина играют важную роль в самоорганизации определенных перовскитов с ориентацией  $\langle 110 \rangle$ .

Перовскиты с ориентацией  $\langle 110 \rangle$  также были получены в отсутствие катионов иодоформамидина: в работе [46] был разработан способ получения перовскитов с ориентацией  $\langle 110 \rangle$  с использованием

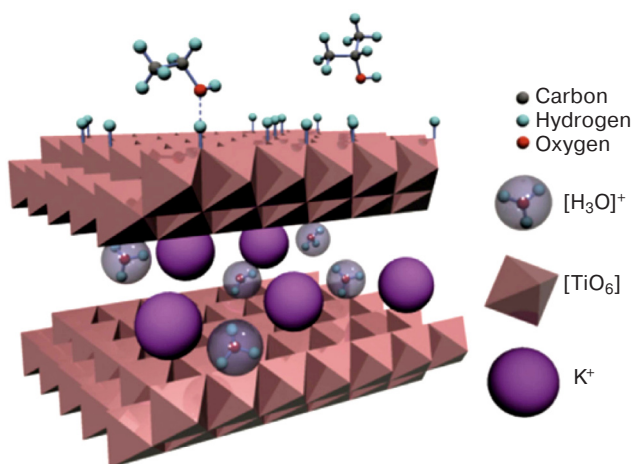


Рис. 6. Слоистая PPT-структура [49]

Fig. 6. The layered structure of PPT [49]

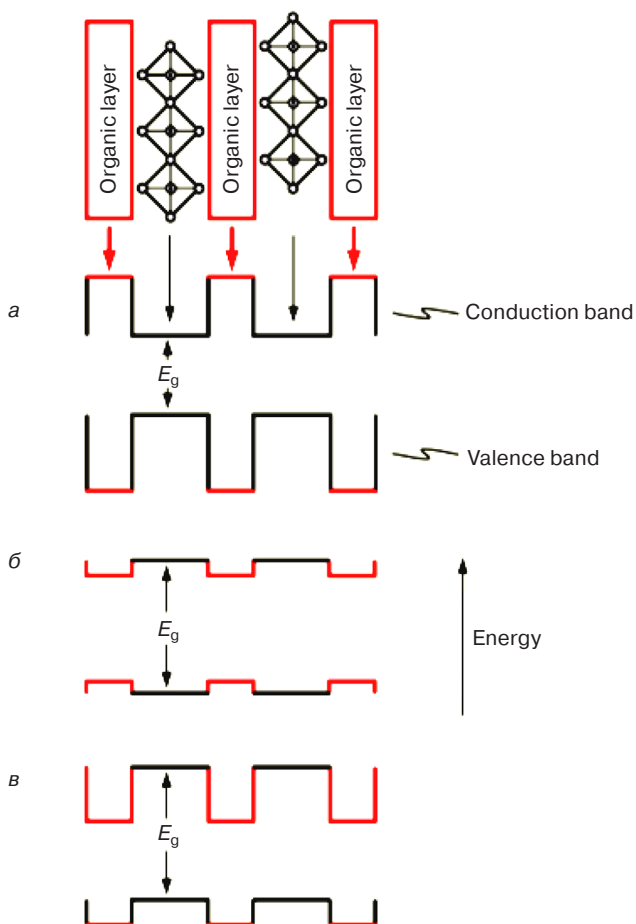


Рис. 7. Схема структуры органо-неорганического перовскита: относительно широкая энергетическая HOMO–LUMO щель и квантово-ямная структура I типа (а); меньшая энергетическая HOMO–LUMO щель, приводящая к реверсу ямных и барьерных слоев (б); смещение запрещенных зон органических и неорганических слоев, приводящее к образованию квантово-ямной структуры II типа [2] (в)

Fig. 7. Schematic organic–inorganic perovskite structure. (a) a relatively large HOMO–LUMO energy gap and a type I quantum well structure; (b) a smaller HOMO–LUMO gap result in the well/barrier roles of the organic and inorganic layers being switched; (в) the bandgaps for the organic and inorganic layers are offset, what leads to a type II quantum well structure [2]

только одного типа катионов — N-(3-аминопропил) имидазола [46] или 2-(аминоэтил)изотмочевины [48].

Слоистым перовскитам с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  (рис. 5) было посвящено меньшее число работ. Молекулярная формула перовскитов с ориентацией  $\langle 111 \rangle$   $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ,  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  и  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  была представлена в [46]. Следует отметить, что если число катионов равно 1, то структурная единица перовскита с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  состоит из слоев изолированных металл-галогенидных октаэдров и, следовательно, может рассматриваться как нульмерная перовскитная структура.

Слоистая структура системы обеспечивается не только органической природой катионов A в общей формуле  $\text{ABX}_3$ . Интересный пример представляют собой титанаты калия и натрия.

В работах [49, 50] описан полтитанат калия (ПТК) со слоистой структурой (рис. 6), образованной титаново-кислородным октаэдром и ионами калия или гидроксония в межслойном пространстве.

Уникальные структурные и химические характеристики органо-неорганических перовскитов определяют их привлекательные и потенциально полезные физические свойства.

В органо-неорганических перовскитных структурах могут существовать несколько различных конфигураций энергетических уровней (рис. 7).

В первом случае (рис. 7, а) зона проводимости неорганических слоев находится значительно ниже зоны проводимости органических слоев, а валентная зона неорганических слоев находится на столько же выше валентной зоны органических слоев. По этой причине неорганические листы играют роль квантовых ям как для электронов, так и для дырок. Многие слоистые гибридные перовскиты сходны с многослойными квантово-ямными структурами, в которых полупроводниковые или даже металлические неорганические листы чередуются с органическими слоями, имеющими относительно широкую энергетическую HOMO–LUMO щель [2].

В альтернативном варианте металл-галогенидные листы с большей шириной запрещенной зоны выстраиваются в более сложные связанные (т. е., с меньшей шириной HOMO–LUMO щели) органические катионы, при этом может происходить реверс ямных и барьерных слоев (рис. 7, б) [2].

При изменении сродства к электрону органических слоев относительно неорганических, зигзагообразная структура энергетических уровней приводит к образованию квантово-ямной структуры II типа (рис. 7, в) [2].

**Современные применения двумерных перовскитов в солнечных ячейках.** Гибридные свинцово-галогенидные перовскиты, являющиеся одними из наиболее перспективных светопоглощающих эле-



ментов, были впервые исследованы в виде двумерных и трехмерных структур, причем трехмерные перовскитные структуры показали значительно более высокую эффективность. Влагочувствительность перовскитов на основе свинца еще не была исследована, хотя двумерные перовскиты образуют пленки с высокими характеристиками, которые проявили более высокую влагуустойчивость по сравнению с трехмерными аналогами. В связи с этим особую значимость приобретает исследование и развитие альтернативных классов влагуустойчивых перовскитных соединений для создания фотоэлектрических приборов.

Как было показано ранее D. Mitzi и соавторами [1—5], двумерные перовскиты можно структурно получить из трехмерных аналогов путем разрезания вдоль определенных кристаллографических направлений и неорганических слоев слоистых перовскитов и содержат 1, 2, 3 и более листов металл-галогенидных октаэдров.

Двумерные материалы с одиночными листами металл-галогенидных октаэдров ( $n = 1$ , где  $n$  — количество металл-галогенидных листов в каждом неорганическом слое) не проявляют электронных свойств, которыми обычно обладают качественные абсорберы солнечных ячеек [51].

В последнее время были опубликованы инновационные работы по двумерным слоистым соединениям на основе металл-галогенидных перовскитов, позволяющих повысить влагуустойчивость солнечных ячеек [51—53].

Влияние количества листов металл-галогенидных октаэдров в каждом неорганическом слое ( $n$ ) на фотоэлектрические характеристики планарных перовскитных солнечных ячеек было описано X. Gan с соавторами [51]. Результаты представлены в табл. 1.

Сапаров и др. исследовали слоистый перовскит  $(\text{PEA})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  для солнечных ячеек (**PEA** — фенилэтиламмоний), напряжение разомкнутой цепи которого составило 1,18 В, а коэффициент преобразования мощности составил 4,73 % [52] и, что еще более важно, он оказался относительно устойчив (по сравнению с представленными ячейками) на воздухе при относительной влажности 52 % в течение 46 сут.

В работе [53] исследовали двумерный перовскит  $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ , ( $n = 1—4$ ) в качестве влагуустойчивого абсорбера для солнечных ячеек. Начиная с  $n = 3$  коэффициент преобразования мощности соединения составлял 4,02 %.

В работе [54] исследовались трехмерные перовскиты  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{m-1}\text{Pb}_m\text{I}_{3m+1}$  (**PEA** — фенилэтиламмоний, **MA** — метиламмоний,  $m = 1, 2, 3$ ) в качестве абсорберов солнечного излучения для солнечных ячеек, которые обладали высокой устойчивостью во влажном воздухе. В работе приведена зависимость

характеристик ячеек от величины  $m$  (рис. 8), причем у ячеек на основе перовскита  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  эффективность составила 3,72 %.

Помимо этого, были синтезированы бессвинцовые двумерные перовскиты  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  [52] и  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$  [54], фотоэлектрические свойства которых были исследованы с целью изучения их применимости для изготовления солнечных элементов.

Несмотря на отсутствие высокоэффективных приборов, в настоящее время созданы двумерные

Таблица 1

**Фотоэлектрические характеристики планарных перовскитных солнечных ячеек [51]** [Photovoltaic performances of planar perovskite solar cells]

Прибор	$V_{oc}$ , мВ	$J_{sc}$ , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF	$\eta$ , %
$m = 1$	708	0,48	0,44	0,15
$m = 2$	770	2,38	0,65	1,19
$m = 3$	755	4,48	0,48	1,62

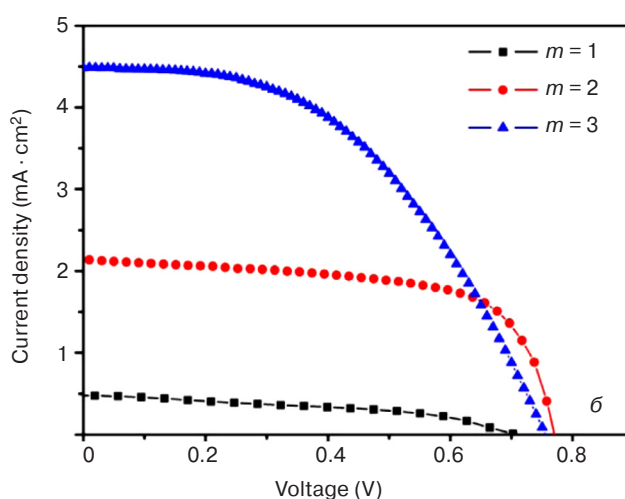
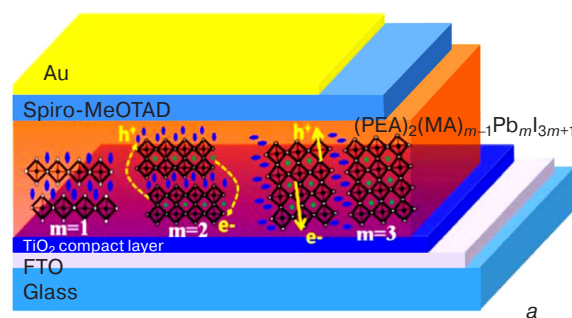


Рис. 8. Планарные солнечные ячейки на основе перовскита  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{m-1}\text{Pb}_m\text{I}_{3m+1}$  с разной структурой и характеристиками: а — архитектура приборов; б — кривые  $J-V$  [51]

Fig. 8. Planar perovskite solar cell based on  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{m-1}\text{Pb}_m\text{I}_{3m+1}$  with different  $m$  value construction and performance (a) schematic device architecture, (b)  $J-V$  curves [51]



слоистые гибридные структуры, что позволило разработать большое количество варианты применения инновационных перовскитных пленок с регулируемыми фотоэлектронными характеристиками и повышенной устойчивостью [53—58].

**Трехмерные перовскиты.** Перовскитами именуется любые материалы, имеющие кристаллическую структуру, подобно природному  $\text{CaTiO}_3$ . К настоящему времени насчитывается несколько сотен таких материалов, которым присущи разнообразные свойства, как ферромагнитные и пьезоэлектрические, термоэлектрические и полупроводниковые, проводящие и сверхпроводящие [43, 59, 60]. Как уже отмечалось выше, впервые на органически-неорганические перовскиты обратили внимание D. Mitzu с соавторами, которые провели детальные исследования оптоэлектронных свойств материалов. Общая формула наногибридных перовскитов, содержащих органическую и неорганическую часть, представляет  $ABX_3$ , где  $A$  — алифатический аммоний,  $B$  — двухвалентный катион металла ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и другие) и  $X$  — одновалентные анионы галогенов  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  [59]. Наиболее часто исследуемые компоненты в перовскитах в качестве  $A$  —  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$ ,  $B$  —  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ . Катионы  $A$  и  $B$  координируют с 12 и 6 атомами  $X$ , образуя кубооктаэдрическую и октаэдрическую структуру соответственно. Кристаллографическая структура и ее стабильность оценивается фактором толерантности Гольдшмидта  $t$  [61],

$$t = (r_A + r_X) / [2^{1/2}(r_B + r_X)],$$

где  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_X$  — эффективные ионные радиусы соответствующих ионов. Принято считать, что перовскит стабилен, когда  $t$  находится в пределах 0,76 и 1,13 [62]. Однако, помимо фактора толерантности, стабильность формы перовскита дополнительно определяется фактором октаэдричности  $\mu$ , которая оценивается соотношением ионных радиусов  $r_B$  и  $r_X$ . Величина  $\mu$  должна находиться в пределах 0,442 и 0,895 соответственно. Виды катионов  $A$  и их размеры следующие: метиламмоний —  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  ~ 0,18 нм,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^{+3}$  ~ 0,23 нм, формамиддин —  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$  — 0,19—0,22 нм, катионы  $B$ , свинец — 0,119 нм, олово — 0,110 нм и анионы  $X$ , галогены, йод — 0,220 нм, бром — 0,196 нм, хлор — 0,181 нм. Кристаллическая структура и величины параметров  $t$  и  $\mu$  для наиболее часто используемых перовскитов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  приведены на рис. 9.

Высокий коэффициент абсорбции (для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  —  $1,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  при 550 нм), широкий интервал поглощения (350 до 800 нм и выше) и проводимость выше  $10^{-3} \text{ См/см}^3$  предопределили основное назначение перовскитов как наилучших абсорберов солнечного излучения [63].

Энергия связи электрон-дырочной пары (экситон) в процессе фотовозбуждения составляет для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в пределах 20—45 мэВ [51, 64, 65], для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$   $55 \pm 20$  мэВ. Подвижность зарядов в перовскитах зависит от условий их формирования, для высококачественных пленок, полученных вакуумной депозицией и через раствор для смешанного перовскита составляет 33,0 и 11,6  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  соответственно, для йодистого перовскита, полученного через раствор, эта величина существенно меньше ~8  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [38, 66]. Диэлектрическая постоянная достаточно высокая — 4,8 и 6,5 для бромистого и йодистого перовскита соответственно, а это значит, что перовскиты могут аккумулировать заряды, как высокеемкостные конденсаторы [67]. Все эти численные данные свидетельствуют о том, что фотовозбуждение в перовскитах продуцируют экситоны Ванье—Мотта [68], что в свою очередь означает генерацию свободных носителей зарядов, ответственных за фотовольтаический эффект. Наличие полярной молекулы в центре перовскита способствует поляризации и варьированию ориентации в электрическом поле [69]. Роль этих ферроэлектрических доменов исключительна в проявлении фотовольтаических свойств перовскитов. Вариация дипольного момента и размера катиона молекулярного диполя может оказывать существенное влияние на ферроэлектрическое поведение и диэлектрическую константу, а также на ширину запрещенной зоны соответственно.

Оптические свойства перовскитов и их температурные зависимости подробно изучены в работе [70]. В зависимости от температуры на поликристаллических пленках йодистого и смешанного перовскита авторы обнаружили два экситонных перехода при 740 нм и 765 нм, плавно переходящих из одного в другой при температуре 170 и 140 К соответственно. Это фазовый переход в кристаллах перовскита с тетрагональной в орторомбическую структуру. Одиночный экситонный пик при температуре 4,2 К при 760 нм соответствует аналогичным данным, полученным для монокристаллов перовскита. Ввиду поликристалличности при температуре 150 К наблюдается сосуществование двух фаз. Следует отметить, что в данной работе замечен важный аспект, связанный с размерностью кристаллов перовскита, полученных на различных подложках. На гладкой кварцевой подложке размер кристаллов составляет порядка 500 нм, тогда как на мезопористой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  60—100 нм. Безусловно, для фотовольтаических характеристик преимущество за большими размерами.

Проблемы химической деградации перовскитов и пути их стабилизации подробно рассмотрены в обзоре [71].

В поисках наилучшего представителя перовскитов проведено множество экспериментов по ва-

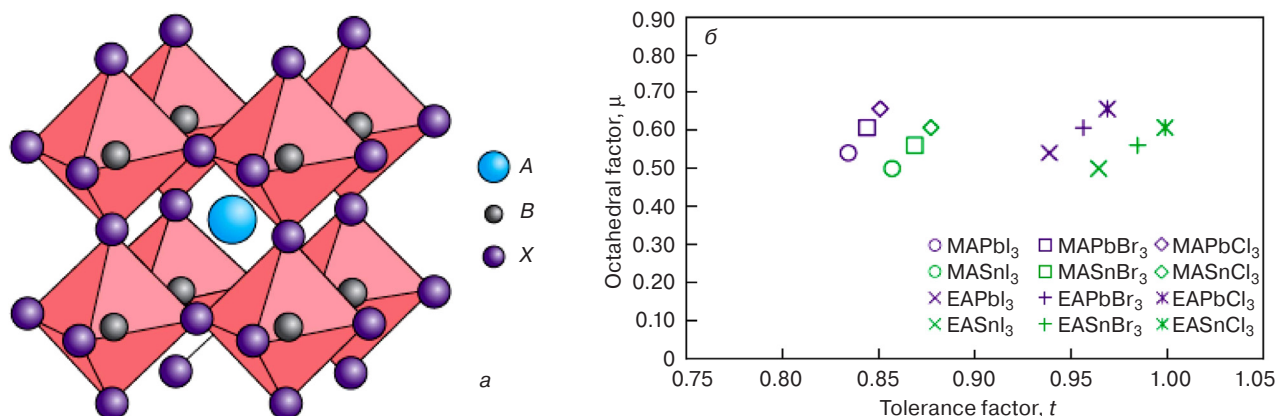


Рис. 9. Кристаллическая структура перовскита и факторы толерантности и октаэдричности:

а: кубическая кристаллическая структура перовскита. В случае перовскитов, представляющих интерес для фотэлектрических приборов, большой катион *A* обычно представляет собой ион метиламмония ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ), малый катион *B* — свинец, а анион *X* — галогенный ион (обычно *I*, но также представляют интерес *Cl* и *Br*). В случае  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  кубическая фаза образуется только при температурах выше 330 К вследствие низкого фактора *t* (0,83); б: рассчитанные параметры *t* и  $\mu$  для 12 галогенидных перовскитов. Соответствующие галогениды на основе  $(\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2)$  должны иметь промежуточные значения между метиламмонием (МА) и этиламмонием (ЭА,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$ ). Приводится с разрешения [60]

Fig. 9. Perovskite crystal structure and associated tolerance and octahedral factors:

(a) cubic perovskite crystal structure. For photovoltaically interesting perovskites, the large cation *A* is usually the methylammonium ion ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ), the small cation *B* is Pb and the anion *X* is a halogen ion (usually *I*, but both *Cl* and *Br* are also of interest). For  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , the cubic phase forms only at temperatures above 330 K due to a low *t* factor (0.83); (b) calculated *t* and  $\mu$  factors for 12 halide perovskites. The corresponding formamidinium ( $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2$ ) based halides are expected to have intermediate values between those of the methylammonium (MA) and ethylammonium (EA;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$ ) compounds shown. Reprinted with permission from ref. [60]

рированию компонентов, т.е. органической части, неорганического компонента и галогена. Ширина запрещенной зоны перовскитов при вариации галогенового компонента  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$  составляет 1,5, 1,55, 2,2 эВ соответственно [65]. Отмечается, что размер органического компонента способен регулировать электронные свойства неорганической части перовскита. В работах [72, 73] варьировали длину органического компонента (метиламмоний, этиламмоний и пропиламмоний), оценка ширины запрещенной зоны составила величины 1,6, 2,2 и 2,4 эВ соответственно. На мезопористой конструкции ячейки с дырочно-проводящим материалом (ДПМ) spiro-OMeTAD получены конверсии 7,4, 0,26 и 0,016 % соответственно. Существенное снижение конверсии авторы связывают со слабыми абсорбционными характеристиками перовскитов, обусловленных ослаблением перекрытия электронных орбиталей из-за увеличения расстояния между атомами свинца и йода. Напротив, замещение метиламмониевого катиона на формамиддин ( $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$ ) приводит к снижению ширины запрещенной зоны до 1,43—1,48 эВ [74]. Используя различные технологии формирования перовскитной пленки и способы модификации на ячейках получены конверсии от 3,5 до 16,1 % [75].

Несомненный интерес представляют смешанные перовскиты. Помимо упомянутого выше перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  и подробно рассмотренного в других разделах обзора обратим внимание на перовскиты типа  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $(\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbI}_3)_{1-x}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3)_x$ . Вариация содержания Br в преде-

лах от 0 до 1 приводит к изменениям параметров элементарной ячейки, оптического поглощения, ширины запрещенной зоны (1,55—2,2 эВ) и конверсии от 4 до 12 %. Самый высокий показатель конверсии 12,3 % соответствует  $x = 0,2$ . Данная ячейка сохраняет свои показатели в течении 20 дней даже при относительной влажности 35 %, тогда как конверсия йодистого перовскита за тот же период теряет конверсию до 3,5 %. Подобные рецепты имеют достаточную прозрачность и в связи с этим могут быть легко интегрированы в строящихся зданиях (окна, крыши, стены и др.) [76]. Та же группа авторов подробно изучили конверсионные показатели и структурную стабильность смеси  $(\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbI}_3)_{1-x}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3)_x$ . Ранее такие попытки комбинации перовскитов на основе метиламмония и формамидина с целью усиления абсорбционных характеристик предпринимались в работе [74].

В этих смесях авторы обнаружили существенные изменения электронных структур при варьировании содержания перовскита на основе формамидина и на мезопористых ячейках с использованием РТАА в качестве ДПМ была получена максимальная конверсия 20,3 %. Развитие исследований в данном направлении, безусловно, является приоритетным в плане усиления конверсии и стабильности работы в окружающей среде ячеек на основе перовскитов.

**Архитектура солнечных ячеек.** Эффективность ячеек напрямую зависит от особенностей конструкции, которые в свою очередь определяют выбор вида материалов, условий депозиции, совместимости и возможности целенаправленного регулирования

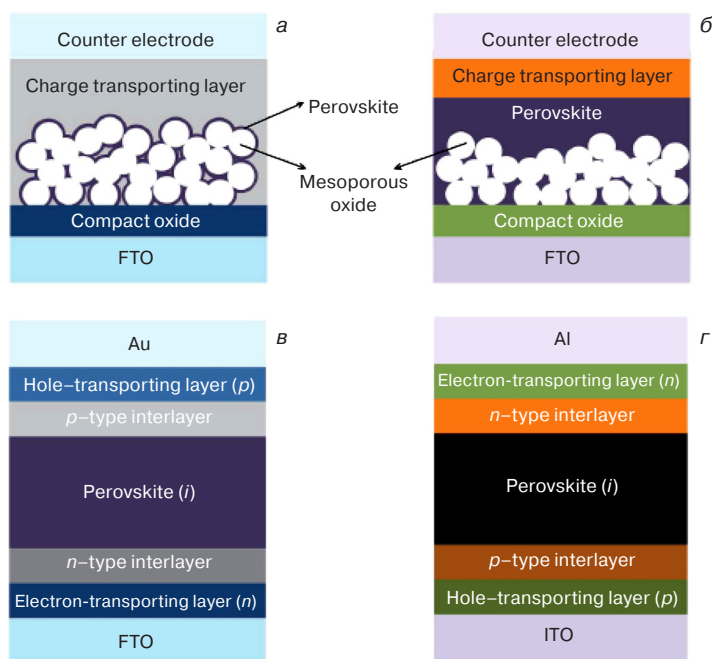


Рис. 10. Схема солнечных ячеек на основе мезоструктурного гетероперехода: без поверхностного слоя перовскита (а), с поверхностным слоем перовскита (б); планарные солнечные ячейки на основе гетероперехода стандартной  $n-i-p$  (в) и инверсной  $p-i-n$  (г) конфигурации. Приводится с разрешения [77]

Fig. 10 Schematic diagram of mesoscopic heterojunction solar cells (a) no perovskite overlayer and (b) with perovskite overlayer; and planar heterojunction solar cells with (c) conventional " $n-i-p$ " and (d) inverted " $p-i-n$ " configurations. Reprinted with permission from ref. [77]

систем взаимодействия компонентов. Существуют два вида конструкций солнечных ячеек, мезоскопическая и планарная (рис. 10). Мезоскопическая эффективна при использовании тонких пленок перовскита с максимальной степенью покрытия мезопористой подложки (в основном оксиды металлов), либо допускает полную фильтрацию оксида с дополнительным избыточным слоем перовскита. Более простая и технологическая планарная структура ячейки, которая в зависимости от задаваемого направления тока может быть обычной либо инвертированной.

Начало развития солнечных ячеек на основе перовскитов пришлось на мезопористую конструкцию ячеек. Ввиду прекрасных абсорбционных характеристик в ячейках на основе красителей, перовскит занял место красителя в виде наночастиц (КД) на поверхности мезопористого оксида титана и, впоследствии, решение проблемы растворимости перовскита увенчалась заменой электролита на органический полупроводник — *spiro*-OMeTAD как дырочно-проводящий материал (ДПМ) [77]. Достигнута конверсия 9,7 %.

Оксид титана, по данным фотоиндуцированной абсорбционной спектроскопии, участвует в конверсионном процессе и поэтому принято считать его активным компо-

нентом. Вариация типа мезопористого слоя способствовала апробации оксида алюминия [16] в качестве субстрата с высокой поверхностью. Несмотря на то, что  $Al_2O_3$  является изолятором, конверсия такой ячейки выросла до 10,9 %. Это означает, что смешанный перовскит ( $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ ) при такой архитектуре представляет собой не только как абсорбер, но и электронпроводящий материал (ЭПМ). Поскольку оксид алюминия не участвует в процессе транспорта зарядов, его именуют пассивным компонентом. Причину высокой конверсии авторы видят в более высокой скорости диффузии электронов сквозь перовскит. На подобной конструкции ячеек, используя в качестве мезопористого субстрата нанопластины оксида титана, ориентированные в плоскости 001 L. Etgar с соавторами на йодистом перовските без дырочно-проводящего компонента получил конверсию 7,3 % при низкой интенсивности излучения  $100 \text{ Вт/м}^2$  (рис. 11) [17]. Эти данные свидетельствуют, что нанокристаллы перовскита могут действовать как транспортеры дырок в солнечных ячейках с мезопористой конструкцией. Дальнейшее развитие подобных конструкций связано с оптимизацией FF (филл-фактор) и  $V_{oc}$  посредством контроля кристалличности перовскитного слоя.

#### Способы формирования перовскитной пленки.

В это же время в ряде цитированных работ высказывались соображения о создании определяющих условий для депозиции однородных пленок перовскита с учетом особенностей кристаллизации и летучести органического прекурсора в процессе спиннинга и термической обработки. Одним из основополагающих работ следует признать метод последовательной депозиции растворов (рис. 12) прекурсоров перовскита в конструкции с мезопористым  $TiO_2$ , предложенной группой M. Grätzel [17, 20]. Аналогичный подход, как отмечалось ранее, был выполнен D. Mitzi с соавторами при создании полевых

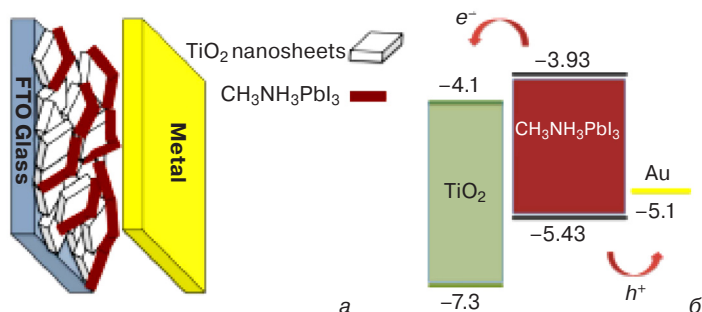


Рис. 11. Схема приборной структуры (а) и схема энергетических уровней солнечных ячеек на основе гетероперехода (б). Приводится с разрешения [17]

Fig. 11. (a) Scheme of the device structure; (b) energy level diagram of the  $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$  heterojunction solar cell. Reprinted with permission from ref. [17]



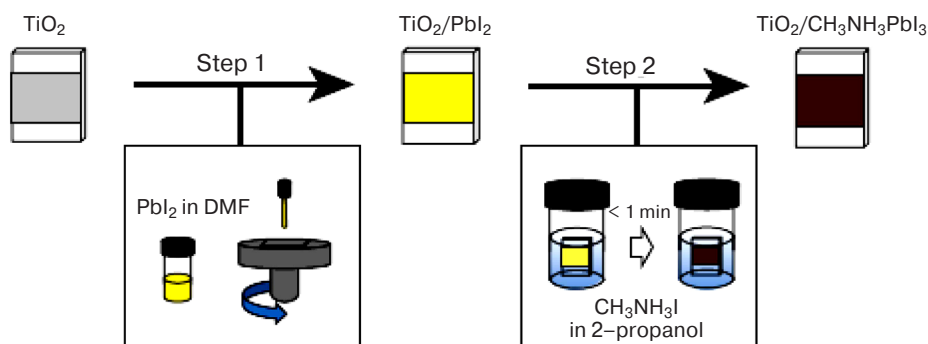


Рис. 12. Схема, иллюстрирующая создание слоя перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  методом последовательного осаждения. В первую очередь методом центрифугирования осаждается  $\text{PbI}_2$  (шаг 1), после чего он преобразуется в  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  методом погружения в раствор  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (шаг 2)

Fig. 12 Scheme that illustrates the deposition of the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite via sequential deposition technique.  $\text{PbI}_2$  is first deposited via spin-coating (Step 1) and subsequently transformed into  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  by dipping in solution of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (Step 2)

транзисторов и светодиодов на основе перовскитов. На первой стадии проводится депозиция раствора  $\text{PbI}_2$  (концентрация  $\sim 1\text{M}$ ) в диметилформамиде на мезопористый  $\text{TiO}_2$ , который в свою очередь также наносится через раствор коллоидных частиц анатаза на компактный слой оксида титана толщиной 30 нм. Затем проводят окунание композитной пленки  $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$  в раствор  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  в 2-пропанол с концентрацией 10 мг/мл. Предложенный подход обеспечивает формирование однородной пленки с высокой степенью покрытия мезопористого субстрата и в результате на такой ячейке получили конверсию порядка 15 % с хорошей воспроизводимостью.

В планарной конфигурации полупроводниковый абсорбер располагается между двумя транспортерами электронов и дырок без присутствия мезопористого субстрата. При этом в качестве электрон селективного слоя используют блочные оксиды металлов, которые также присутствуют в мезопористой конфигурации ячеек в качестве блокатора дырок, во избежание рекомбинации электрон-дырочной пары при контакте дырочно-проводящего компонента с ИТО (индий-олово оксид). На начальном этапе исследований наблюдалась большая разница в конверсионных показателях планарной и мезопористой конфигурации ячеек. В качестве примера можно привести данные, полученные с использованием смешанного перовскита: на планарной конфигурации 4,9 %, а на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мезопористой подложке [18, 77] более 9 %. Тем не менее, отсутствие принципиальных ограничений для проявления эффективных характеристик перовскита и в планарной конфигурации оправдались в последующих работах [22, 75], в которых были достигнуты конверсии в пределах 15–19 %.

Ключевым в развитии планарной конфигурации следует признать вакуумную депозицию прекурсоров смешанного перовскита (рис. 13), выполненную группой Н. J. Snaith [22].

Сравнение конверсионных показателей данного способа (15,4 %) с традиционным spin-coating через

раствор (8,6 %) свидетельствует о важности поиска оптимальных технологий получения однородной пленки перовскита и о возможности достижения высоких конверсий без мезопористого компонента. В этом же аспекте интересно сравнить две работы [78, 79] с использованием йодистого перовскита и оксида цинка в качестве селективного электрон-проводящего слоя в виде блочного слоя и нанородов в мезопористой и планарной конструкции на стекле и гибком субстрате, полученных через раствор и последовательную депозицию соответственно (рис. 7). В первом случае на мезопористой конструкции на стекле и гибком субстрате получены конверсии 8,9 и 2,62 % соответственно, тогда как при использовании планарной конструкции получены 15,7 и 10,2 % соответственно.

Синтез йодистого и смешанного перовскитов смешением прекурсоров йодистого метиламмония и йодистого либо хлористого свинца в молярном соотношении 1 : 1 в  $\gamma$ -бутиролактоне или диметилформамиде подробно описаны в работах [11, 17, 19]. Затем субстрат подвергают термообработке при температуре 100 °C 15 либо 45 мин. для кристаллизации  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  соответственно. Пленки перовскита получают методом спиннинга данного раствора в герметичном боксе при содержании молекул воды и кислорода не более 0.1 ppm. Вышеупомянутый способ последовательной депозиции прекурсоров перовскита [21, 22] включает стадию получения пленки из раствора  $\text{PbI}_2$  с последующим окунанием в раствор  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ . Замечено, что на гладкой поверхности конверсия образования перовскита даже в течение 45 мин. неполная. Данный факт подтверждает предположение о затрудненности диффузии  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  через кристаллическую структуру  $\text{PbI}_2$ , полная трансформация которой требует несколько часов. Этот же процесс на мезопористой подложке протекает в течение нескольких секунд. Оптимальные условия по времени спиннинга, концентрации растворов обеспечили достижение в среднем  $12,0 \pm 0,5$  % конверсии. Введение дополни-



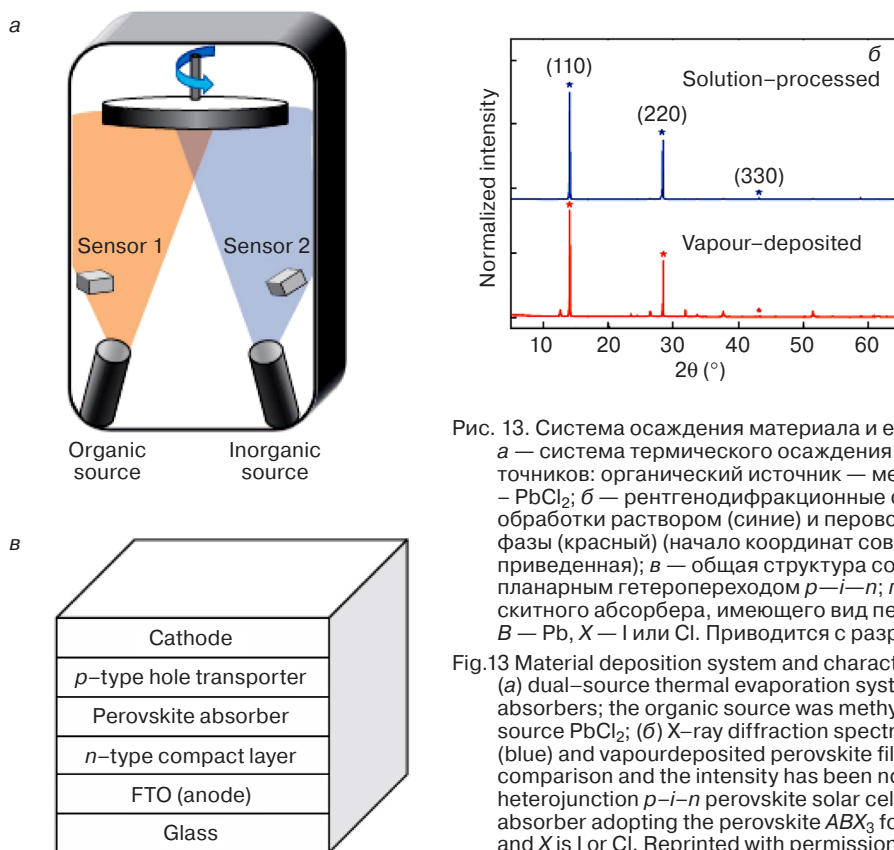


Рис. 13. Система осаждения материала и ее характеристики: а — система термического осаждения перовскитных абсорберов из двух источников: органический источник — метиламмоний, неорганический источник —  $\text{PbCl}_2$ ; б — рентгенодифракционные спектры перовскитной пленки после обработки раствором (синие) и перовскитной пленки, осажденной из паровой фазы (красный) (начало координат совмещено для сравнения, интенсивность приведенная); в — общая структура солнечных ячеек на основе перовскита с планарным гетеропереходом  $p-i-n$ ; г — кристаллическая структура перовскитного абсорбера, имеющего вид перовскита  $\text{ABX}_3$ , где А — метиламмоний, В — Pb, X — I или Cl. Приводится с разрешения [23]

Fig.13 Material deposition system and characterization: (a) dual-source thermal evaporation system for depositing the perovskite absorbers; the organic source was methylammonium iodide and the inorganic source  $\text{PbCl}_2$ ; (б) X-ray diffraction spectra of a solution-processed perovskite film (blue) and vapour-deposited perovskite film (red). The baseline is offset for ease of comparison and the intensity has been normalized; (в) generic structure of a planar heterojunction  $p-i-n$  perovskite solar cell; (г) crystal structure of the perovskite absorber adopting the perovskite  $\text{ABX}_3$  form, where A is methylammonium, B is Pb and X is I or Cl. Reprinted with permission from ref. [23]

тельной стадии предварительного смачивания  $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$  в 2-пропанол несколько секунд до окунания в раствор 2-пропанола с  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  дал конверсию более 15 %. Наблюдаемый эффект авторы связывают с лучшей фильтрацией перовскита на  $\text{TiO}_2$ , увеличение доли рассеянного света (улучшает длинноволновый отклик ячейки) и предварительное смачивание уменьшая концентрацию  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  индуцирует рост больших кристаллов перовскита.

Следующим шагом в оптимизации условий формирования качественной пленки перовскита явилась работа с депозицией паров смешанного перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  в условиях вакуума [22]. Сравнение морфологии (рис. 14) перовскитных пленок, полученных через раствор и вакуумной депозицией прекурсоров перовскита, выявила преимущества последних по однородности пленки, отсутствия пор и высокой степени покрытия подложки с размерами кристаллитов до 400 нм, тогда как для растворного метода наблюдается большой разброс кристаллов 50—400 нм.

Примечательная особенность метода в том, что он осуществлен на планарной конфигурации ячейки, высокий конверсионный показатель 15,4 % реализован без присутствия мезопористого наноструктурного слоя оксида металла. Тем не менее, в последующих работах стадия вакуумной депозиции подвергалась критике с экономической точки зрения. В этом ряду, безусловно, заслуживает внимания двухстадийный метод, включающий на первой стадии депозицию

через раствор  $\text{PbI}_2$  с последующей депозицией паров органического компонента  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  [24] в планарной конфигурации ячейки. Изучение кинетики реакции прекурсоров во взаимосвязи с морфологией формируемых кристаллов позволило выявить оптимальные условия проведения процесса с образованием кристаллов с размерами более 500 нм, с высокой степенью покрытия блочного  $\text{TiO}_2$  и шероховатостью поверхности менее 20 нм. Ячейки полученные по данному способу показали высокие значения  $J_{sc} = 19,8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0,924 \text{ V}$ ,  $\text{FF} = 66,3 \%$  с конверсией 12,1 %. Данный показатель на тот момент был рекордным для йодистого перовскита в планарной конфигурации, все предыдущие были ниже 10 %, ввиду малой величины диффузионной длины пробега носителей зарядов (~100 нм).

Решение проблемы полной конверсии при реакции прекурсоров нашло отражение также в работе [25], в которой предложен трехступенчатый подход, включающий депозицию раствора прекурсоров  $\text{PbI}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  при соотношении 1 : 1 моль на мезопористый  $\text{TiO}_2$ , термообработка при 130 °C до формирования пленки  $\text{PbI}_2$  с последующим окунанием субстрата в раствор  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  при комнатной температуре до формирования йодистого перовскита. Преимущество предложенного способа в отличие от метода последовательной депозиции (требует длительное время для формирования перовскита из-за затрудненности доступа органического компонента в слоистую структуру кристаллическо-

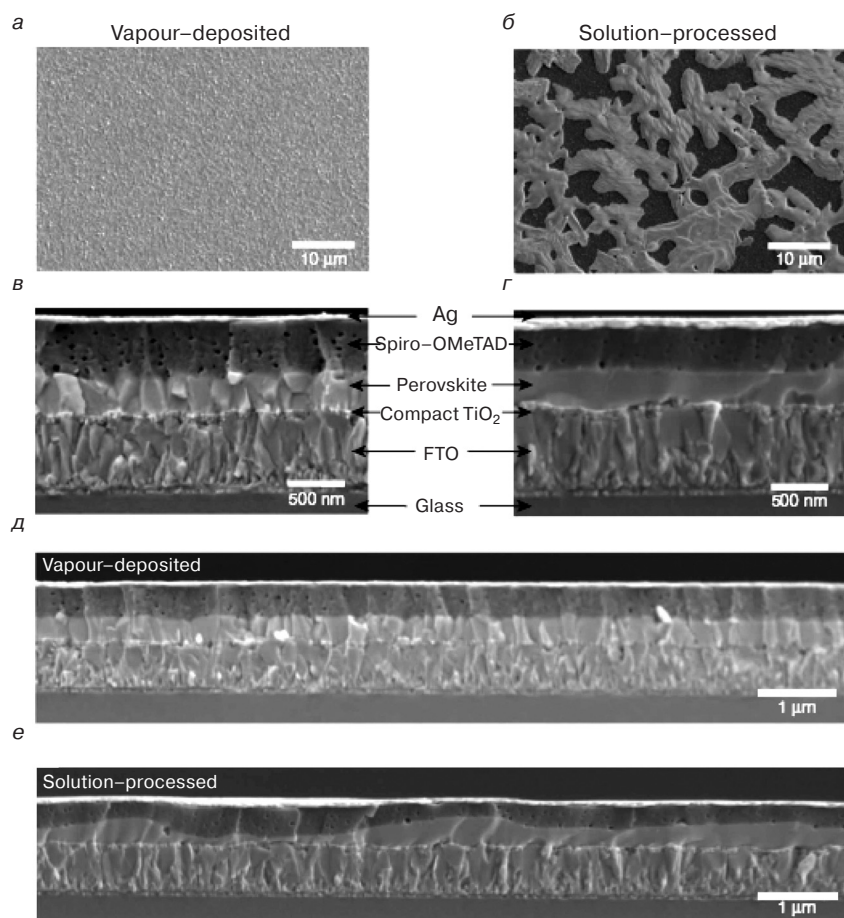


Рис. 14. Характеристика топологии тонких пленок:

а, б — РЭМ изображения пленки перовскита, осажденной из паровой фазы, и после обработки раствором соответственно; в, г — РЭМ изображения поперечных сечений при большом увеличении готовых солнечных ячеек на основе пленок перовскита, осажденных из паровой фазы (в), и пленки перовскита после обработки раствором (г); д, е — РЭМ изображения поперечных сечений при меньшем увеличении готовых солнечных ячеек на основе пленок перовскита, осажденных из паровой фазы (д), и пленки перовскита после обработки раствором (е). Приводится с разрешения [22]

Fig. 14. Thin-film topology characterization. (a, б) SEM top views of a vapour-deposited perovskite film (a) and a solution-processed perovskite film (б); (в, г) cross-sectional SEM images under high magnification of complete solar cells constructed from a vapour-deposited perovskite film (в) and a solution-processed perovskite film (г); (д, е) cross-sectional SEM images under lower magnification of completed solar cells constructed from a vapour-deposited perovskite film (д) and a solution-processed perovskite film (е). Reprinted with permission from ref. [22]

го PbI<sub>2</sub>) заключается в образовании пор в процессе сублимации CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I, что создает благоприятные условия для полной конверсии перовскита без присутствия непрореагировавшего PbI<sub>2</sub>. Перспективность предложенного способа наглядно отражают электрофизические характеристики ячеек на мезопористом TiO<sub>2</sub>, конверсия 10,11 %,  $J_{sc} \sim 18,64$  мА/см<sup>2</sup>,  $V_{oc} \sim 0,868$  В, FF  $\sim 0,625$  (для оптимизированного двухстадийного метода на аналогичной конструкции ячейки конверсия составила всего лишь 7,23 %).

Высокая реакционная способность исходных прекурсоров легла в основу еще одного технологического процесса формирования перовскитной пленки, а именно твердотельный синтез в планарной конфигурации ячейки.

Суть предложенного способа сводится к получению независимых пленок PbI<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I на соответствующих субстратах, приведение их в контакт, термообработка при 135 °С с последующим изъятием верхнего субстрата с органическим компонентом. Оценка структуры методами рентгеноструктурного анализа и оптической спектроскопии свидетельствует о полной конверсии перовскита без остаточного PbI<sub>2</sub> в течение 30 мин. На ячейках, сформированных на стеклянной подложке и гибком PET (*poly(ethylene terephthalate)*) пленке получены максимальные конверсии более 10 и 3,2 % соответственно.

В целом наиболее, развитые растворные методы [80, 81] (*spin-coating*, *blade-coating*, *inkjet printing* и др.) хорошо апробированы для тонконкопленочных технологий получения солнечных ячеек на основе CdTe, CIGS [82, 83], однако использование токсичных продуктов и высоких температур при термоотжиге неминуемо приводит к удорожанию конечного продукта. Эти недостатки в полной мере разрешились при создании ячеек на основе перовскитов в равной мере для мезопористой и планарной конфигурации ячеек. Практически все описанные подходы были направлены на выявление оптимальных условий формирования качественной перовскитной пленки, т.е. в качестве критерия тщательно анализировалась развиваемая морфология пленки (распределение кристаллитов по размерам и их кристалличность, степень покрытия подложки и т.д.). В этом направлении наиболее полную картину развития морфологии при варьировании температуры, времени отжига, толщины подложки и других параметров представлены Н. J. Snaith с соавторами [22] на ячейках (рис. 15) на основе смешанного перовскита с планарной конфигурацией. Ряд обнаруженных закономерностей в полной мере приемлемы и для других конфигураций ячеек.

В общем случае высокая гигроскопичность метиламмония приводит к деградации перовскитных пленок до термоотжига, на самом раннем этапе спин-

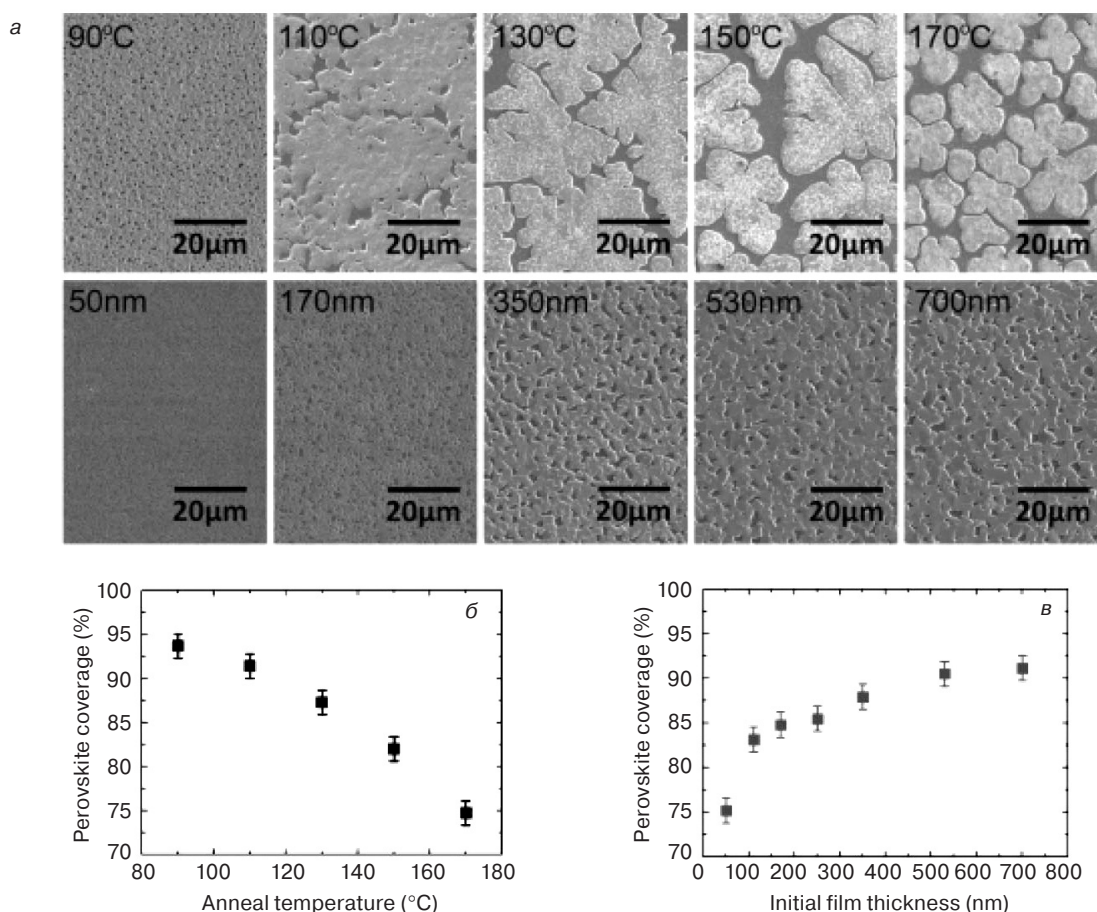


Рис. 15. *а*: в верхнем ряду: РЭМ-изображения, иллюстрирующие зависимость степени покрытия перовскита от температуры отжига (указана на изображениях), исходная толщина пленок постоянна ( $650 \pm 50$  нм). В нижнем ряду: влияние толщины исходной пленки перовскита (указана на изображениях) при постоянной температуре  $95^\circ\text{C}$ . Зависимость степени покрытия перовскита от температуры отжига (*б*) и толщины исходной пленки (*в*), определенной по РЭМ-изображениям. Приводится с разрешения [22]

Fig. 15. (a) Top row: SEM images showing dependence of perovskite coverage on annealing temperature, temperature shown on images, holding initial film thickness fixed at  $650 \pm 50$  nm. Bottom row: effect of initial perovskite film thickness, shown on images, with annealing temperature fixed at  $95^\circ\text{C}$ . Perovskite surface coverage as a function of (b) anneal temperature and (v) initial film thickness, calculated from SEM images. Reprinted with permission from ref. [22]

нинга раствора наблюдается достаточная степень покрытия подложки, в процессе термообработки незамедлительно, ввиду испарения и транспорта масс, а также из термодинамических соображений (минимизация поверхностной энергии) наблюдается формирование пор, которые по мере продолжительности отжига (планарная архитектура) либо уменьшение толщины мезопористой подложки (мезопористая архитектура) увеличиваются в размерах, приводящих в конечном итоге к уменьшению степени покрытия подложки перовскитной пленкой. С этих позиции авторы предлагают брать в растворе избыток органического прекурсора. Выявлено, что наиболее оптимальная температура отжига составляет  $90\text{—}100^\circ\text{C}$ , толщина перовскитной пленки  $500\text{—}600$  нм, которые обеспечивают высокие величины степени покрытия ( $\mu\text{с}$ ) и соответствующие электрофизические характеристики. Тот же подход выявил, что минимальная толщина блочного  $\text{TiO}_2$  при степени покрытия 90 % обеспечивает  $J_{\text{sc}} \sim 17\text{—}18$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $V_{\text{oc}} \sim 0,8$  В, конверсию  $8\text{—}10$  %. Оптимизация ячей-

ки по степени покрытия перовскитной пленкой и толщины транспортера электронов ( $\text{TiO}_2$  — бл.) позволил получить максимальную конверсию 11,4 %, тогда как ячейка без оптимизации получалось с конверсией всего лишь 6,7 %. Высокая степень покрытия обеспечивает максимальное поглощение фотонов и предотвращает наиболее нежелательный канал рекомбинации при контакте дырочно-проводящего материала ячейки с поверхностью селективного электрода электронов (**ИТО, FTO**).

В работе [73] детально изучен химизм формирования смешанного перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  и  $\text{PbCl}_2$  при варьировании их соотношения методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии. Ввиду значительной разности ионных радиусов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$  при контакте прекурсоров атомы  $\text{Cl}$  покидают  $\text{Pb}$  и избыток электронов в последнем легко передается атомам йода. В результате прохождения данной реакции незначительное количество атомов хлора обнаруживается на контактной поверхности прекурсоров. Наиболее оптимальное соотношение  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  к  $\text{PbCl}_2$  со-



ставило 2,3 : 1, которое обеспечивает максимальную конверсию 6,1 %. Авторами также выявлено, что при избытке  $\text{PbCl}_2$  в результате восстановления катиона  $\text{Pb}^{2+}$  обнаруживается металлический свинец, приводящий к падению конверсионных показателей.

В целом необходимо отметить, что формируемая морфология перовскитной пленки напрямую зависит от условий кристаллизации в процессе формирования ячейки. В традиционных ячейках как в мезопористом варианте, так и в планарной конфигурации природа подложки (оксид металла) существенно отличается по развитости поверхности. Поэтому рассматриваемым системам присуще гетерогенная нуклеация процесса кристаллизации по причине того, что энергетический барьер гетерогенной нуклеации системы жидкость/твердое тело значительно меньше гомогенной нуклеации. Немаловажен и фактор смачиваемости, который также снижает энергетический барьер нуклеации. Резюмируя можно отметить, что процесс кристаллизации проходит в благоприятных условиях, когда депозиция раствора прекурсоров перовскита осуществляется на субстрат с большой поверхностью и высокой гидрофильностью.

В связи с изложенным очевидно, что варьирование двух важных этапов процесса кристаллизации — нуклеации и роста кристаллов посредством оптимизации ряда факторов по концентрации раствора, соотношения прекурсоров, выбора растворителя, времени депозиции, температуры раствора и подложки являются ключевыми для формирования качественной и однородной перовскитной пленки без наличия пор и с высокой степенью покрытия подложки. Дополнительно, при упомянутых обстоятельствах необходимо обеспечивать благоприятные условия достижения высокой кристалличности перовскита, которая обеспечивает эффективность диссоциации зарядов, их транспорт и диффузионную длину пробега зарядов [19, 62].

**Оптимальные условия кристаллизации перовскитов.** Существуют различные подходы по управлению и определению оптимальных условий кристаллизации, которые включают выбор растворителей, регулирование скорости испарения растворителя, введение специальных добавок, включая и хлорсодержащие соединения, отжиг растворителем и температурный отжиг. Наилучшим растворителем в ряду  $\gamma$ -бутиrolактон ( $\gamma$ -БЛ) — диметилформамид (ДМФ) — диметилсульфоксид (ДМСО) в плане формирования высококачественной пленки перовскита признан ДМСО. Однако, перовскит, полученный из этого растворителя, также обладает рядом недостатков, как неполная конверсия (наличие непрореагированного  $\text{PbI}_2$ ) и большая полидисперсность по размеру кристаллов.

Преодолению этих недостатков способствует смешение растворителей ДМСО:  $\gamma$ -БЛ = 3 : 7 % (вес.)

[28] либо ДМФ:  $\gamma$ -БЛ = 97 : 3 % (вес.) [84] и немедленное прикапывание толуола после завершения процесса спиннинга и формирования перовскитной пленки. Образование более сильного комплекса  $\text{PbI}_2$  — ДМСО по сравнению с другими растворителями замедляет реакцию прекурсоров (более благоприятные кинетические условия реакции), в то время как процесс кристаллизации перовскита начинается с момента испарения молекул ДМСО в процессе отжига, которому также способствует добавление незначительного количества толуола. Аналогичный вариант предложен [85] в системе с одностадийным формированием перовскита из раствора в ДМФ с добавлением в сформированную пленку хлорбензола. Функция хлорбензола сводится к быстрому удалению избытка ДМФ, уменьшению растворимости прекурсоров, ускорению условий супернасыщения, которое приводит к нуклеации и росту кристаллов перовскита. Замечено, что прикапывание толуола не приводит изменению цвета пленки, тогда как введение хлорбензола мгновенно приводит к почернению пленки, что свидетельствует о формировании перовскита. А это значит что торможение процесса кристаллизации за счет образования комплекса менее значимо по сравнению с вариантом, где имеет место быстрая нуклеация. Быстрой нуклеации способствует и обдув полувлажной пленки аргоном [86] с последующим температурным отжигом. Сравнение показывает ячейка в планарной конфигурации с обдувом и без обдува газом явно в пользу ускорения этапа нуклеации (14 и 4,6 % соответственно).

Отжиг парами растворителя, несомненно, представляет обоснованный интерес для оптимизации морфологии перовскитной пленки [87, 88]. В частности при отжиге парами ДМФ обнаружен быстрый рост кристаллов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , который обеспечивается благодаря диффузии молекул растворителя (оба прекурсора растворимы в ДМФ) и последующей благоприятной реорганизации молекул прекурсора. Термический отжиг направлен на полное испарение растворителя и создание необходимых условий для нуклеации и роста кристаллов. Интересно отметить, что совмещение обычного отжига с быстрым отжигом при высокой температуре (*flash annealing*) дает хорошие результаты [89, 90]. Этот подход аналогичен созданию супернасыщенного состояния, в котором ускоряется этап нуклеации процесса кристаллизации перовскита.

Проведению процесса кристаллизации перовскита в оптимальном режиме способствует введение аддитивов органической природы [89, 90]. Аддитивы должны иметь более высокую температуру кипения по сравнению с используемым растворителем для прекурсоров и предпочтительное взаимодействие с прекурсорами. Таким критериям отвечают диодооктоны (*diiodooctones* — **DIO**), которые имеют высокую температуру кипения (332 °C) по сравнению с диме-



тилформамидом (153 °C). Высокая желирующая способность DIO с  $\text{PbCl}_2$  (промежуточное соединение) позволяет эффективно регулировать скорость кристаллизации перовскита, способствуя формированию гладкой пленки с достаточно полным покрытием подложки. Данный подход получил свое развитие в направлении варьирования длины алкильной цепи и типа концевой группы. На ячейках с конструкцией  $\text{ITO/PEDOT:PSS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{PC}_{61}\text{BM/bisC}_{60}/\text{Ag}$  с аддитивами с концевыми группами I, Cl, Br наилучшим образом себя проявили йодсодержащие цепи 1,4 DIB (концентрация 1 % (мол.)). Конверсия с данным аддитивом составила 13,09 %, в то время как ячейка без добавки дает конверсию всего лишь 9,79 %. Интересно отметить, что роль аддитивов сводится не только к оптимизации процесса кристаллизации перовскита, но и его формированию, а именно в результате термообработки разорванные связи  $\text{C—X}$  ( $\text{X}$  — галоген) аддитива становятся своеобразным источником свободного галогена для обеспечения более полной конверсии образования перовскита.

Важная величина диффузионной длины пробега экситона в смешанном перовските  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , прекрасные оптические характеристики, возможность получения однородной пленки и реализация этих данных в планарной ячейке в основном связывают с присутствием ионов хлора. Замечено, что в результате термообработки хлор удаляется в виде газа  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  (более высокая летучесть, чем  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ), т.е. соединяясь с избытком катионов  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . Сформированный перовскит содержит незначительное количество хлора и рентгеноструктурный анализ свидетельствует об идентичности спектров йодистого перовскита с перовскитом, допированным хлором [73], также как и при специальном допировании  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  [91]. В качестве хлорсодержащего допанта  $\text{NH}_4\text{Cl}$  дает лучший результат по конверсии (9,9 %) по сравнению с  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  (8,1 %) и без добавки (0,1 %) в конструкции ячейки йодистого перовскита с фуллереном в качестве ЭПМ и PEDOT:PSS в качестве ДПМ. Авторы работы [92] данный эффект связывают с образованием промежуточной фазы хлорид-йодид, которая имеет кристаллическую природу и четко проявляется на рентгенограмме на начальной стадии термообработки. Отмечается, что хлорид обогащенная фаза содействует самоорганизации прекурсоров в процессе формирования перовскита с образованием гладкой однородной пленки без наличия пор, в то время как иные места (йод обогащенная фаза) за счет сублимации и деградации дают множество нежелательных пор.

Положительное влияние присутствия ионов Cl в формировании однородной пленки однозначно не установлено, вероятно, механизм такого проявления аналогичен рассмотренным выше, а именно,

одновременное действие по замедлению процесса кристаллизации за счет образования промежуточных соединений и ускорение этапа нуклеации за счет увеличения скорости испарения растворителя. Большая величина диффузионной длины пробега экситона в  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  по мнению Du [93] связана с существенным увеличением энергии формирования междоузельных дефектов, обусловленных уменьшением постоянных решетки (ось C) ввиду малости размера атома Cl по сравнению с йодом. E. Mosconi [94], проводя расчеты электронной структуры смешанного перовскита, обнаружил, что атомы Cl на границе раздела перовскит/оксид титана содействуют более сильному электронному перекрытию, облегчая, тем самым, инжекцию электронов с абсорбера на оксид титана.

### Теоретические аспекты

**Актуальные проблемы теоретических исследований в области солнечных элементов на основе органико-неорганических перовскитов.** Уникально быстрый прогресс, наблюдающийся в последнее время в области солнечных ячеек, построенных на основе органико-неорганических перовскитов, в большой степени обусловлен неразрывной связью параллельно проводимых теоретических и экспериментальных исследований [33, 95—97]. С полным основанием можно считать, что феномен этого содружества сказался на успехах технологии, базисного знания структурных, электронных, оптических, магнитных, деградиционных свойствах материалов, а также и принципиальных свойствах готовых приборных структур.

С большой степенью общности всю проблематику, где теоретические исследования сыграли основополагающую роль, можно разбить на следующие разделы:

- энергетика ионной и гетероатомной решетки [96, 98—100];
- электроника зонной структуры перовскитов [88, 97, 100—101];
- дефектные состояния в перовскитах [96, 97, 102, 103];
- электронные характеристики чистых и смешанных перовскитах [33, 95—97, 104—124];
- спонтанная электрическая поляризация перовскитов [62, 96, 125—130];
- деградиационные эффекты в перовскитах [110, 131—133];
- гистерезис в вольт-амперных характеристиках приборных структур [31, 33, 95, 134].

Проанализируем кратко важнейшие данные по этим разделам.

Энергетика ионной и гетероатомной решетки. Со времён Маделунга и Эвальда [50] известно, что основная энергия связи в ионной и гетерогенной

решётке обусловлено кулоновскими силами. Это целиком и полностью справедливо по отношению к органико–неорганическим перовскитам, для которых были выполнены исследования по расчёту кулоновской энергии Маделунга. Были выполнены значительные исследования на основе компьютерного моделирования таких параметров как потенциальная энергия отдельных ионов в различных перовскитных структурах. Результаты приведенные в табл. 2 показывают, что действительно энергия Маделунга для различных ионов в решётках перовскита весьма отличается друг от друга, и, кроме того, весьма велика.

Из табл. 2 видно, что значительная энергия связи ионов решётки, радикально зависит от величины зарядового состояния ионов. Последнее обстоятельство оказывается принципиально важным для осуществления процессов фотодекомпозиции, определяющих деградационную стойкость, в перовскитах.

#### Электроника зонной структуры перовскитов.

Вторым вопросом в физике кристаллов, который следует за решением проблемы энергии связи решётки, является зонная структура кристалла. Это связано с тем обстоятельством, что во всех проблемах твёрдого тела кристаллохимия и зонный подход играют дополнительную роль для друг друга. Поэтому неудивительно, что были предприняты большие усилия по расчету электронных зон различных перовскитов (и особенно типа  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_3$ ). Расчеты производились большей частью на основе метода DFT и его различных вариантов (включая релятивистские модификации). Большая информация по этому поводу представлена в современных обзорах [87]. Принципиальным моментом в этой проблеме является то, что электронная структура оказалась прямой, однако зависящей от коллективного расположения катионов  $\text{CH}_3 - \text{NH}_3^+$ . При этом электронный спектр (в частности величина запрещённой зоны) весьма сильно зависела от состава перовскита.  $\text{ABX}_3$ . Применительно к базовому материалу  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_3$  электронная структура такова: см. рис. 16.

Важно отметить, что величины эффективных масс для дырки и электрона (в приближении параболических зон) составили, соответственно, для дырок  $0,12m_0$  и для электронов  $0,15m_0$ . Необычным оказался результат исследования ширины запрещённой зоны от размера элементарной ячейки. Действительно, вычисление потенциала деформации для запрещённой зоны

$$\alpha_v = \frac{\partial E_g}{\partial \ln V},$$

оказалась положительным ( $\alpha_V^R = 2,45$  эВ) для  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_3$ . Это радикально отличается от поведения большинства полупроводников ( $R$  — точка на гра-

нице Бриллюэна). Основываясь на выше приведённой формуле, можно обсуждать изменение ширины запрещённой зоны в зависимости от размеров иона в классе перовскитов  $\text{ABX}_3$ . Квантовое вычисления подтверждают такой простой анализ.

**Дефектные состояния в перовскитах.** Огромный опыт полупроводникового материаловедения показывает, что подавляющее большинство свойств электронных свойств полупроводников можно объяснить и предсказывать на основе знания электрон-

Таблица 2

**Энергия электростатической решетки и потенциалы Маделунга для ряда структур перовскита  $\text{ABX}_3$  (кубическая решетка,  $a = 0,6$  нм) [Electrostatic lattice energy and the Madelung potentials for a range of  $\text{ABX}_3$  perovskite structures (cubic lattice,  $a = 0.6$  nm) assuming the formal oxidation state of each species]**

Стехиометрия	$E_{\text{решетки}}$ , эВ/ячейка	$V_A$ , В	$V_B$ , В	$V_X$ , В
I—V—VI <sub>3</sub>	–140,48	–8,04	–34,59	16,66
II—IV—VI <sub>3</sub>	–118,82	–12,93	–29,71	15,49
III—III—VI <sub>3</sub>	–106,92	–17,81	–24,82	14,33
I—II—VII <sub>3</sub>	–29,71	–6,46	–14,85	7,75

Примечание: Гибридные галогенидные перовскиты относятся к типу I—II—VIII<sub>3</sub>. Расчеты выполняются с использованием кода GULP (источник: Frost Butler Brivio Hendon)

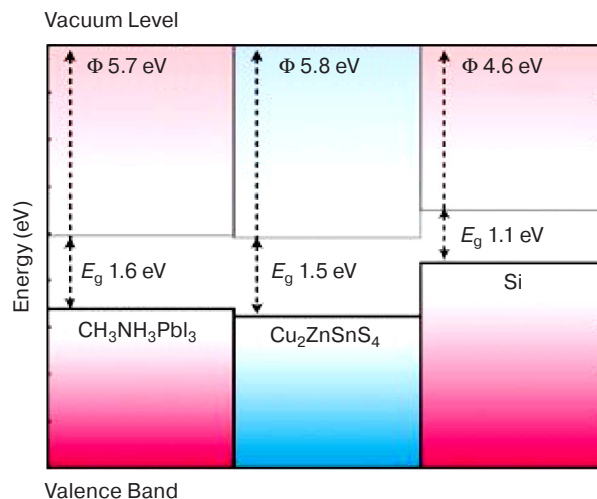


Рис. 16. Ионизационные потенциалы валентной зоны  $\text{MAPbI}_3$  относительно уровня вакуума. Расчеты проводились на неполярной поверхности (110) с толщиной листа 0,25 нм и толщиной слоя вакуума 0,15 нм. Собственные значения параметра Kohn—Sham (PBEsol) скорректированы на энергии квазичастиц в объеме ( $\Delta E = 0,2$  эВ). Приводится с разрешения [61]

Fig. 16. Valence band ionization potentials of  $\text{MAPbI}_3$  with respect to the vacuum level. Calculations were performed on the non-polar (110) surface with slab thickness of 0.25 nm and a vacuum thickness 0.15 nm. The Kohn—Sham eigenvalues (PBEsol) are corrected by the bulk quasi-particle energies ( $\Delta E = 0.2$  eV) (reprinted from [61])

ного спектра вносимого дефектами в электронную структуру идеального кристалла. В этой связи понятен большой интерес в серии работ теоретиков из различных групп Wan–Jian Yin с сотрудниками, М. Н. Ду с сотрудниками, F. De Angelis с сотрудниками и другие) [87, 93, 94], которые на основе различных вариантов DFT детально изучали модификацию электронного спектра перовскитов после внесения в кристалл различных дефектов. С точки зрения электронных свойств важнейшее значение имеют результаты работы группы Wan–Jian Yin, которые обнаружили необычную физику дефектов в  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_3$  (см. рис. 17) [88].

Было выяснено, что все 12 видов возможных дефектов вносят по-разному как мелкие (донорные и акцепторные), так и глубокие уровни. Наиболее существенно, что в  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_3$  доминирующим донором и доминирующим акцептором являются:  $\text{MA}_i$  и  $\text{V}_{\text{Pb}}$ . Причём, оба эти вида дефектов обладают малыми и сравнимыми энергиями дефектообразования (здесь  $\text{MA}_i$  означает метиламмониевый катион в междоузельном положении). С физической точки зрения малая энергии дефекта образования  $\text{MA}_i$  связана со слабым Ван дер Вальсовским взаимодействием, тогда как малая энергия образования вакансии свинца обусловлена антисвязывающим состоянием  $s$ - и  $p$ -орбиталей между атомами свинца и йода. Поскольку эти состояния (донор и акцептор) чрезвычайно близки к границам зон (и даже в ряде случаев попадают в разрешённые зоны), то эти дефекты никак не влияют на время жизни носителей. В противовес этому имеются и глубокие уровни дефектов, потенциально являющиеся киллер-центрами для носителей, но они обладают существенно большей энергией дефектообразова-

ния. Споры вызывает междоузельный йод, который по мнению М. Н. Ду с сотрудниками, при некоторых низкоэнергичных конфигурациях, вносит глубокий рекомбинационный центр. Обращает на себя внимание уровень  $(1+/3+)$  связанный с состоянием атома свинца на позиции йода, поскольку указанные чередования зарядовых состояний характерны для  $\text{U}$ -отрицательных дефектов, потенциально способных к электронным стимулированиям атомным перестройкам.

В последнее время очень активно исследуются электронные состояния, связанные с такими дефектами как границы раздела (в частности, двойники). Есть квантово-химические соображения, что они являются носителями глубоких рекомбинационных центров (см. [97]). Эти выводы требуют глубокой увязки с экспериментами в силу довольно большой произвольности выбора атомной структуры для границ раздела.

**Электронные характеристики чистых и смешанных перовскитов.** Очень большие споры вызвало исследование сравнительных свойств подвижности и времени жизни электронов и дырок для кристаллов  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_3$  и  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ . При этом, был обнаружен настоящий парадокс: при введении в перовскит  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_3$  добавки хлора, неизбежно ведёт за собой появление беспорядка в решётке и как следствие этого должно ухудшать электронные характеристики материала, тем не менее было обнаружено обратное — увеличение подвижности носителей заряда и их времени жизни более чем на порядок. Одна из трактовок этих результатов состоит в том, что якобы хлор отнюдь не создаёт узловые состояния, а лишь играет роль при технологии создания улучшенных ячеек. Од-

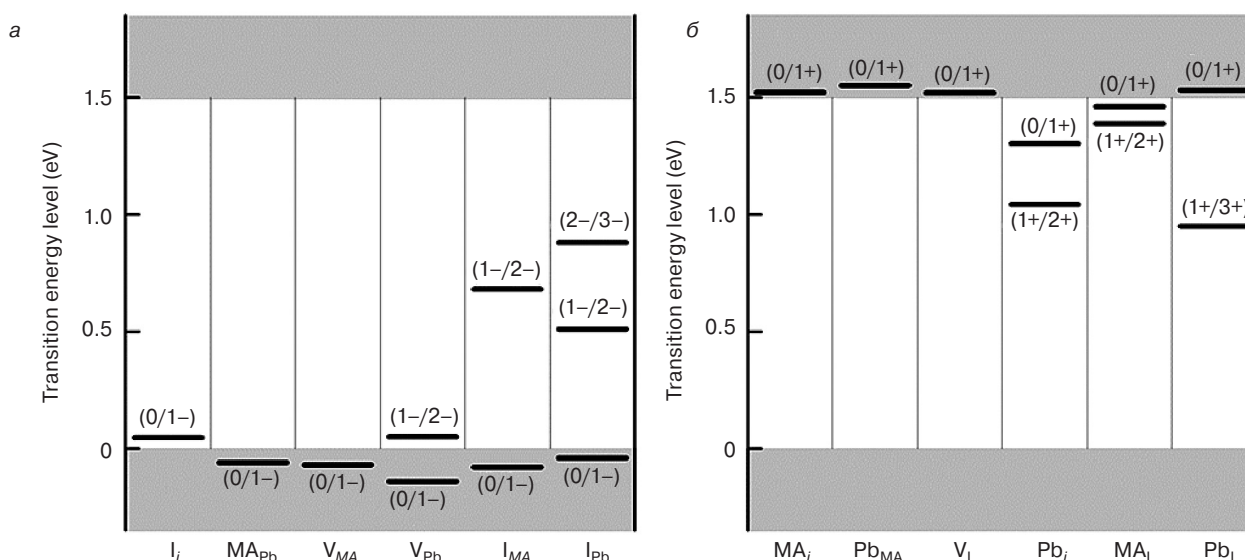


Рис. 17. Переходные энергетические уровни собственных акцепторов (а) и собственных доноров (б)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Нулевой уровень энергии соответствует максимуму валентной зоны. Приводится с разрешения [88]

Fig. 17. The transition energy levels of (a) intrinsic acceptors and (b) intrinsic donors in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Zero in energy is referred to the VBM (reprinted from [88])



нако, имеется ряд работ по рентгенографическому анализу указывающих на то, что хлор может и замещать некоторые атомы йода. Отметим, что именно последний вариант хорошо согласуется с общими термодинамическими представлениями о сплавах замещения, поскольку трудно себе представить обстоятельства как электронно-сходные ионы при перемешивании не уменьшают свободную энергию кристаллов. Так или иначе, очень любопытно обсудить обстоятельства позволяет ли реальная физика твёрдого тела понять почему замещение хлором некоторых атомов йода улучшают электронные свойства перовскита. Один такой подход связан с соображениями, что уменьшение размера элементарной ячейки при введении атомов хлора приводит к росту энергии дефектообразования дефектных состояний типа междоузельного йода, который по предположению является активным центром для свободных носителей. Другой вариант объяснения основан на том, предположении, что большое количество атомов хлора сидящих на позициях йода затрудняет коллективное движение катионов метиламмония и тем самым ослабляет электрон-фаномное взаимодействие (идеи J. Even и др.) [111–115]. Однако, можно предложить и менее экзотический механизм улучшения электронных свойств. Действительно, замещающий ион хлора  $\text{Cl}_s$  и междоузельный атом йода  $\text{I}_i$  обладают, с точки зрения теории упругости, противоположными по знаку дилатациями, и поэтому, притягиваются. Спариваясь, такие дефекты нейтрализуют свои дилатационные заряды, что в обязательном порядке уменьшает рассеяние носителя заряда и повышает подвижность электронов и дырок. Кроме того, приближаясь к узловому

хлору, междоузельный атом йода изменяет свой потенциал (особенно, его центральную часть), что немедленно влияет на сечение захвата при рекомбинации носителей. Это неизбежно увеличивает время жизни, рекомбинирующих электронов и дырок. Таким образом, единообразно (для больших и малых концентраций  $\text{Cl}_s$ ) удаётся объяснить одновременное увеличение подвижности и уменьшение интенсивности рекомбинационных процессов. Отметим, что в других подходах эта единообразность механизма не имеет места.

Другим очень важным моментом является обнаружение недавно В. Дьяконовым [117] особенности рекомбинационной динамики (рис. 18).

Из рис. 18 видно, что после выключения импульса света происходит уменьшение концентрации носителей во времени, причём кинетика этого уменьшения имеет ряд характерных особенностей. Во-первых, характерная скорость уменьшения зависит от исходной интенсивности светового импульса, причём скорость релаксации уменьшается с уменьшением интенсивности (см. рис. 18, а).

Далее, порядок реакции рекомбинации возрастает от 2 (при 1 «солнце») до 2,26 (при 0,1 «солнца») и до 2,72 (при 0,01 «солнца»). Вместе с тем, если записать кинетику рекомбинации в виде

$$dn/dt = -k_r(np - n_0p_0),$$

где  $n$  и  $p$  — концентрации электронных дырок;  $k_r$  — коэффициент рекомбинации. Из рис. 18 видно, что  $k_r$  возрастает с ростом интенсивности (см. рис. 18, б), но абсолютная зависимость  $k_r$  от этой интенсивности ослабевает (т. е.  $dk_r/dI < 0$ ). Как это может сочетаться?

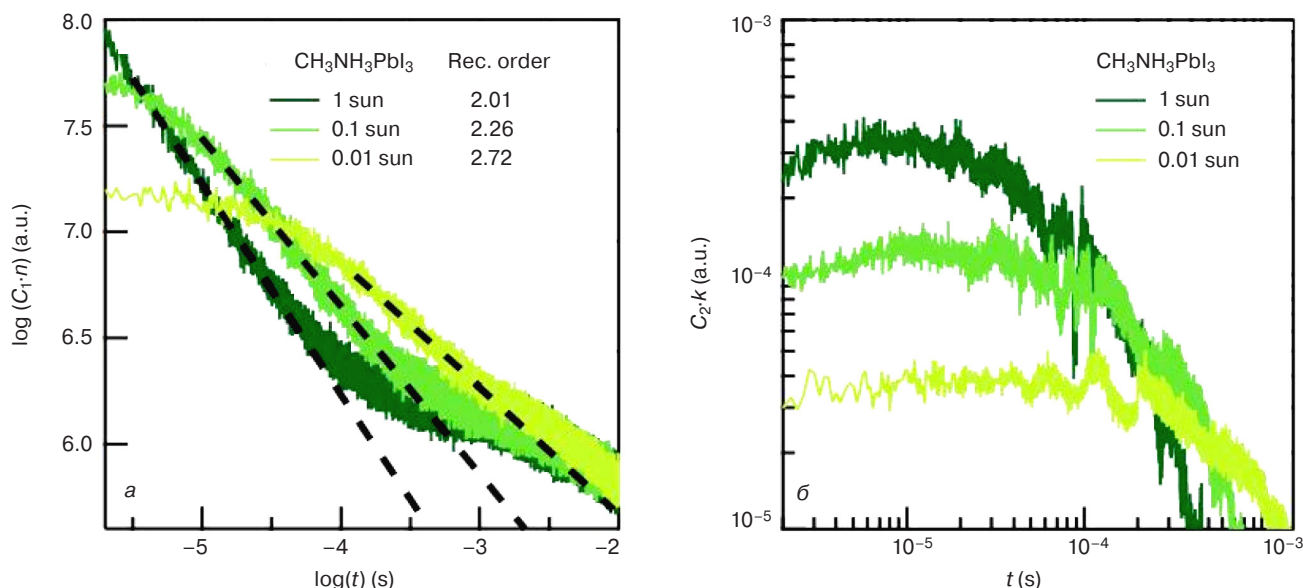


Рис. 18. Динамика рекомбинации носителей заряда в перовските  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_3$  под воздействием импульса света с различной интенсивностью:

а — концентрационная зависимость носителей заряда; б — временная зависимость коэффициента рекомбинации. Приводится с разрешения [33]

Fig. 18. Recombination dynamics of carriers in perovskite  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_3$  under light impulse with different intensity: (a) concentration dependence of carriers; (б) time dependence of recombination coefficient (reprinted from [33])



В работе [117] отмечает очень не тривиальную физическую картину, позволяющую реализоваться таким необычным экспериментальным зависимостям. Авторами в работе [120] была предпринята попытка построения возможных моделей этого необычного явления.

Первая модель основана на идее геминальной рекомбинации L. Onsager [119]. На основе подхода, развитого Mozumder, расписана кинетика вероятности пары носителей остаться непрорекомбинированными. Кинетика эта оказывается зависящей от коэффициента диффузии электрона и дырки, находящейся в потенциальном взаимодействии друг с другом. Оказывается, если учесть поляронный эффект, то есть зависимость эффективной массы носителей (а значит и подвижности) от степени поляризации кристалла (а она, в свою очередь, зависит от величины световой накачки), то можно получить различную скорость рекомбинации для разных степеней накачки. Это объясняет рис. 18, а. Однако, рис. 18, б оказывается необъяснённым.

Вторая модель связана с наличием в перовските ферро–электронного состояния. Действительно, если рассмотреть геминальную рекомбинацию L. Onsager, то можно получить зависимость от величины накачки для вероятности темпа рекомбинации непрорекомбинированных носителей заряда. Этим можно объяснить рис. 18, а.

Третья модель может быть построена на основе комбинации моделей трёхчастичной рекомбинации J. J. Thomson [121] и теории рекомбинации Шокли—Рида [124]. Если про это учесть наличие кроме рекомбинационного уровня (где-то в середине запрещённой зоны) ещё и уровень прилипания, то оказывается, что при уменьшении накачки квазиуровень Ферми смещается вниз и после пересечения второго уровня прилипания этот второй рекомбинационный уровень превращается в уровень при-

липания так, что темп рекомбинации уменьшается, что полностью объясняет левую часть рис. 18. Правая же часть рис. 18 может быть получена, если учесть определённую зависимость между расположением уровня прилипания и рекомбинационным уровнем — тогда действительно при определённых параметрах задачи (температуры, глубин зажигания уровней и накачки) можно получить увеличение порядка реакции рекомбинации, то есть при этом  $k_r$  будет возрастать при уменьшении накачки ( $dk_r/dI < 0$ ). Таким образом, согласие левой и правой частей рис. 18 может быть достигнуто, если учесть ни один, а два дефектных уровня в запрещённой зоне перовскита.

**Спонтанная электрическая поляризация перовскитов.** Наличие в перовските  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_3$  несимметричного катиона  $\text{CH}_3 - \text{NH}_3^+$  приводит к совершенно новым, уникальным возможностям этого материала. Детальные исследования на основе DFT позволили посчитать различные параметры различных молекулярных катионов. Так, были рассчитаны величины молекулярных диполей (в Дебаях), размер псевдокубической решётки ( $a$ ), электронная поляризация решетки ( $\Delta P$ ), энергия ротационного барьера ( $E_{\text{rot}}$ ) и энергия дипольного взаимодействия ближайших соседей ( $E_{\text{dip}}$ ). Эти величины, показанные в табл. 3, можно сравнить с аналогичными параметрами (например, тепловой энергии) кристалла. Видно, что многие из этих величин для материала  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_3$  имеют промежуточные значения. На основе этих всех данных можно делать заключение о наличии или отсутствии, при данной температуре, ферро–электрического состояния.

Существование ферро–электрического состояния по идее J. M. Frost [33] имеет ряд далеко идущих последствий. Во-первых этими авторами обращено внимание на то, что в токнесущем состоянии образуются для электронов и дырок преимущественные пути движения с минимальным пересечением. Это геометрическое разделение путей движения электронов и дырок, несомненно, уменьшает интенсивность величины рекомбинационных процессов. При этом, можно заметить, что увеличение накачки экранирует поляризующее поле доменов, что увеличивает интенсивность рекомбинации. Это означает, что при большем «солнце» темп рекомбинации возрастает и проявляются закономерности левой части рис. 18. Можно ли на этой основе объяснить и правую часть рис. 18 остаётся пока вне теоретического анализа. Другой особенностью влияния ферро–электрического состояния на свойства приборов состоит в том, что при этом величина напряжения холостого хода может быть большей, чем ширина запрещённой зоны. Этот эффект также не просчитан теоретически.

Таблица 3

**Расчетные свойства четырех гибридных перовскитов галогенида свинца по теории функционала плотности**  
[Calculated properties of four hybrid lead halide perovskites from density functional theory]

Катион	$D$ , Д	$a$ , нм	$\Delta P$ , мкКл/см <sup>2</sup>	$E_{\text{rot}}$ , кДж/моль	$E_{\text{dip}}$ , кДж/моль
$\text{NH}_4$	0	0,621	8	0,3	0
$\text{CH}_3\text{NH}_3$	2,29	0,629	38	1,3	4,6
$\text{CF}_3\text{NH}_3$	6,58	0,635	48	21,4	42
$\text{NH}_2\text{CHNH}_2$	0,21	0,634	63	13,9	0,03

*Примечание.* Электронная поляризация решетки ( $\Delta P$ ) и энергия ротационного барьера ( $E_{\text{rot}}$ ), рассчитывались PBEsol в VASP. Дипольное взаимодействие ближайших соседей ( $E_{\text{dip}}$ ) оценивалось из расчета точечного диполя (источник: [33]).

**Сверхбольшие времена жизни носителей заряда и диффузионные длины.** Солнечные ячейки на основе гибридных (органо–неорганических) органо–галогенидных перовскитов (**ОГП**) в последнее время обеспечили настоящий прорыв в технологии фотоэлектрических приборов, однако причина такого быстрого прогресса пока не получила объяснения с точки зрения фундаментальной физики. Несмотря на большое количество прикладных исследований по данной теме, в литературе отсутствуют экспериментальные работы, которые приблизили бы нас к пониманию фундаментальных транспортных и фотофизических свойств таких материалов. В частности, наличие высокой подвижности носителей заряда традиционно рассматривается как важный фактор, способствующий достижению высоких фотоэлектрических характеристик гибридных свинцово–галогенидных перовскитов. Однако, в литературе отсутствуют однозначные данные по подвижности собственных носителей заряда в данных материалах. Существующие экспериментальные значения для аналогичных материалов составляют от 0,6 до 50  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Однако, большинство транспортных и фотофизических параметров, включая подвижность носителей заряда, время жизни и скорости рекомбинации, до сих пор исследовались либо для материалов, не пригодных для создания высокоэффективных солнечных ячеек (например, металлический олово–галогенидный перовскит вместо изолирующего свинцово–галогенидного, либо перовскиты, описывающиеся не трехмерной кубической, а двумерной слоистой структурой), либо в условиях, не соответствующих условиям их реального применения (например, в течение очень короткого времени вместо стационарных экспериментов).

Недавно опубликованные измерения эффекта Холла и стационарной фотопроводимости в тонких пленках и монокристаллах с коррекцией на артефакты (например, типичных гибридных перовскитов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ , представляющих интерес для фотоэлектрических приборов) позволили независимо определить плотность фотовозбужденных носителей заряда  $n_{\text{Hall}}$  и подвижность собственных носителей заряда  $\mu_{\text{Hall}}$  без допущений, которые были бы неизбежны в случае других методик измерения, таких как сверхбыстрые спектроскопические методы и методы измерения тока, ограниченного пространственным зарядом. Эти исследования показали, что в широком диапазоне интенсивности освещения, который соответствует наиболее распространенным условиям фотовозбуждения, динамика фотовозбужденных носителей заряда определяется бимолекулярной электронно–дырочной рекомбинацией с очень малым коэффициентом рекомбинации  $\gamma \sim 10^{-11}$ – $10^{-10}$   $\text{см}^3/\text{с}$ , что на 5–6 порядков ниже значения, которого можно было бы ожидать на основании кулоновского сечения

захвата, и сравнимо с наименьшими значениями  $\gamma$ , наблюдавшимися в наиболее качественных прямозонных неорганических полупроводниках, например, GaAs. Кроме того, время жизни носителей заряда  $\tau$  и диффузионная длина  $l$ , определенные напрямую на основе результатов указанных измерений, оказались чрезвычайно большими ( $\tau \sim 30$  мкс,  $l \sim 23$  мкм в тонких пленках,  $\sim 5,7$  мс и  $\sim 940$  мкм в монокристаллах), в то время как холловские подвижности собственных носителей заряда были невелики ( $\mu_{\text{Hall}}$  в пределах  $60 \pm 5$   $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в монокристаллах). Таким образом, указанные эксперименты представляют собой первые прямые и однозначные стационарные измерения подавленной рекомбинации и захвата фотовозбужденных носителей заряда, а именно эти параметры обеспечивают исключительно большие времена жизни носителей заряда и диффузионные длины в гибридных перовскитах. Подтверждая некоторые недавние теоретические прогнозы [33], данные результаты поднимают важные вопросы относительно физических причин низкой подвижности собственных носителей заряда, подавления электронно–дырочной рекомбинации и исключительно низкой вероятности захвата у данных материалов, которые можно синтезировать с использованием недорогих технологий из парогазовых фаз или растворов при температурах, близких к комнатной. На основании сделанных наблюдений было высказано предположение о том, что указанные свойства могут быть вызваны наличием нового типа поляронов, образующихся в результате ротационной реорганизации органических диполей метиламмония вокруг носителей заряда или дефектов.

Чистые образцы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  обладают невысоким темновым электросопротивлением ( $\rho \geq 100$  Ом), в связи с чем следует использовать метод стационарного фотовозбуждения ( $\lambda = 465$  нм) для генерирования носителей заряда в количествах, позволяющих осуществить измерение эффекта Холла [36]. В монокристаллах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  также оказалось возможным измерить темновой эффект Холла, поскольку указанные кристаллы обладают низкой темновой проводимостью (на уровне  $\sim 50$  МОм).

#### **Сильно подавленная электронно–дырочная рекомбинация и новая концепция поляронов.**

Электронно–дырочная рекомбинация в прямозонных неорганических полупроводниках описывается коэффициентом  $\gamma$ , равным произведению сечения рекомбинации  $s$  и тепловой скорости  $v$  носителей заряда ( $v \approx 10^7$  см/с при 300 К):  $\gamma = sv$ . Сечение  $s$  заряженных частиц определяется кулоновским радиусом захвата (см. ниже), для которого  $s \sim 10^{-12}$   $\text{см}^2$  в типичных неорганических полупроводниках при комнатной температуре, в результате чего коэффициент рекомбинации равен  $\gamma \sim 10^{-5}$   $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Однако, согласно экспериментальным данным, у большин-

ства прямозонных неорганических полупроводников коэффициент рекомбинации составляет  $\gamma \sim 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  в случае высокочистых монокристаллов [135]. В любом случае, коэффициент рекомбинации  $\gamma$ , определенный в настоящей работе для гибридных перовскитов, выращенных из раствора, сравним по величине с наилучшими значениями, полученными для чистых неорганических полупроводников и, по меньшей мере, на 5—6 порядков ниже значения, прогнозируемого на основании кулоновского сечения захвата. Иным с физической точки зрения является случай разупорядоченных полупроводников с диффузионным переносом заряда, где рекомбинация носителей заряда зачастую описывается моделью Ланжевена с коэффициентом электронно-дырочной рекомбинации  $\gamma_L \sim e\mu/\epsilon_0\epsilon_r$ , где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_r$  — величины диэлектрической проницаемости соответственно вакуума и материала. В разупорядоченных (поликристаллических) перовскитных пленках с экспериментальным значением  $\mu_{\text{Hall}} = 8 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , формально рассчитанное значение коэффициента Ланжевена составляет  $\gamma_L \sim 2 \times 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , что примерно на 5 порядков выше экспериментально определенного значения  $\gamma$ , приведенного выше. Данное сравнение четко показывает, что электронно-дырочная рекомбинация в гибридных перовскитах не описывается теорией Ланжевена для случая диффузионного переноса.

Достаточно низкие коэффициенты рекомбинации  $\gamma$  были также получены в сильно разупорядоченных перовскитных тонких пленках, в которых устойчивый дальний ферромагнитный порядок маловероятен, а диполи  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  должны иметь разупорядоченную ориентацию, что говорит о том, что сильное подавление электронно-дырочной рекомбинации и захвата в данных образцах могут быть следствием действия дополнительного механизма. Согласно недавним теоретическим расчетам Walsh и соавторов [33], данные диполи обладают значительным дипольным моментом  $p = 2,29 \text{ Д}$  и создают неровный ландшафт локального потенциала, но могут легко вращаться или локально выравниваться при преодолении незначительного энергетического барьера ротации  $U_{\text{rot}} \sim \kappa \text{ Дж/мол.}$  ( $1,6 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$  или  $10 \text{ мэВ}$  на диполь). Было сделано предположение о том, что носитель заряда, движущийся через решетку перовскита (или захватываемый дефектом), задает локальную ориентацию окружающих диполей путем выстраивания их вдоль своего электрического поля  $E = e/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r \cdot r^2)$ , что приводит к появлению особого типа полярона — *дипольного полярона*, кулоновское поле которого частично экранировано вблизи заряда (рис. 19). Это приводит к увеличению общей энергии и повышению энергии связи полярона. Для определения размеров «поляризованной» области следует отметить, что потенциальная энергия диполя  $p$  во внешнем кулоновском

поле  $E$  должна быть достаточной для преодоления энергетического барьера ротации:  $pE \geq U_{\text{rot}}$ , что при среднем  $\langle\epsilon_r\rangle \sim 10$  дает радиус поляризованной области вокруг заряда  $r_p \sim 1 \text{ нм}$  (10—20 элементарных ячеек в предположении параметра решетки  $0,629 \text{ нм}$ ). С другой стороны, кулоновский радиус захвата, рассчитанный без учета локальных дипольных эффектов экранирования (т. е., определяемый как расстояние между электроном и дыркой, при котором их кулоновская энергия сравнима с тепловой энергией  $e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_C) \approx k_B T$ ), составляет  $r_C \sim 5 \text{ нм}$ . Несмотря на то, что данная оценка достаточно груба, она показывает, что вокруг носителя заряда (или заряженной примеси или ловушки) в пределах его неэкранированного кулоновского сечения ( $r_p < r_C$ ) может образоваться дипольная поляронная яма, что создает полный эффект экранирования с минимальной чувствительностью зарядов друг к другу на таких расстояниях, на которых в иных условиях кулоновское притяжение неизбежно привело бы к рекомбинации носителей заряда.

При меньших длинах противоположно заряженные поляроны могут взаимодействовать друг с другом не только напрямую через свои кулоновские поля (экранируемые за счет поляризации), но и опосредованно за счет взаимодействия их поляронных оболочек (т. е., через электрические поля их выровненных диполей). Непрямое взаимодействие поляронных ям может быть отталкивающим даже в случае противоположно заряженных поляронов [39], поскольку когда поляроны достаточно приближены друг к другу на расстояние, меньше изображенного на рис. 19, они начинают оказывать конкурирующее влияние, выстраивая одни и те же диполи, что частично нарушает оптимальное расположение их поляронных оболочек и снижает энергию связи поляронов. Данный эффект может привести к увеличению общей энергии системы двух поляронов, вызывая их активное отталкивание друг от друга на очень малых расстояниях [39], что говорит о более выгодном энергетическом состоянии поляронов при их более удаленном взаимном расположении. Полный численный расчет силы подобного отталкивания в гибридных перовскитах выходит за пределы данной работы, однако, следует отметить, что благодаря наличию барьера ближнего отталкивания между противоположно заряженными поляронами и экранированию кулоновского притяжения на более значительных расстояниях, может произойти значительное подавление рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда. Данный механизм может вносить вклад в сильное подавление рекомбинации в гибридных перовскитах. Предлагаемая модель дипольного полярона также позволяет объяснить относительно низкие подвижности собственных носителей заряда, полученные путем точного экспериментального измерения эффекта Холла.



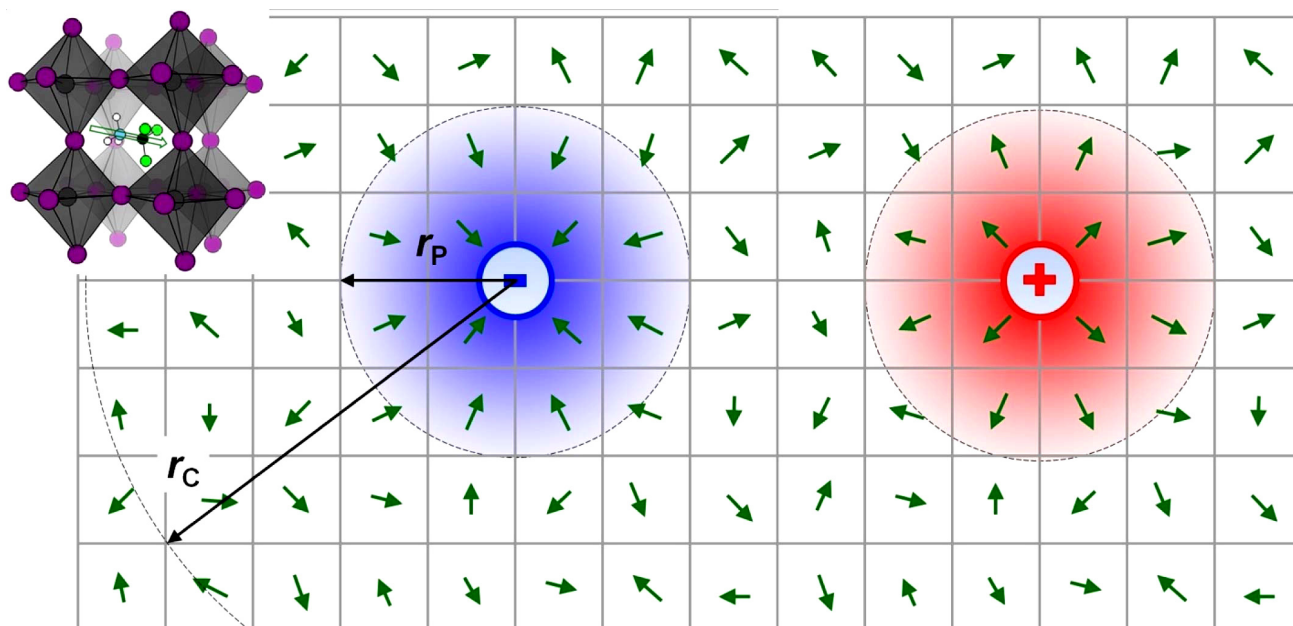


Рис. 19. Схемы модели поляронных пар.

Носители заряда, заряженные примеси и ловушки могут приводить к ротационной реорганизации окружающих электрических диполей  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  (зеленые стрелки) на расстояниях порядка  $r_p$  от заряда, что приводит к трансформации поляронной ямы и увеличению энергии. Характеристический радиус  $r_p$  определяется конкурентным взаимодействием электростатической и тепловой энергии (см. основной текст). Поляронные ямы противоположно заряженных поляронов способны эффективно отталкивать друг друга на коротких расстояниях вследствие конкурентного взаимодействия поляронов за выстраивание одних и тех же диполей, что создает барьер для рекомбинации. Кулоновский радиус рекомбинации  $r_c$ , рассчитанный без учета дипольного экранирования, больше, чем  $r_p$  ( $r_c > r_p$ ), т.е. локальная перестройка диполей вокруг заряда может его эффективно экранировать, приводя к уменьшению кулоновского сечения захвата. Подобным механизмом можно объяснить «пассивацию» незаряженных дефектов (состояний ловушек), что уменьшает их сечение захвата. Также изображена структура элементарной ячейки гибридного перовскита с поляризованным катионом в виде молекулы метиламмония в центре

Fig. 19. Schematics of the polaron pair model.

Charge carriers, charged impurities or traps can induce a rotational reorganization of the nearby  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  electric dipoles (green arrows) at the length scale  $r_p$  away from the charge, leading to formation of a polaronic well and creating an energy gain. The characteristic radius  $r_p$  is defined by competition between electrostatic and thermal energies (see the main text). Polaronic wells of oppositely charged polarons can effectively repel each other at a short range, because of a competition between the polarons for aligning the dipoles, thus creating a barrier for recombination. The Coulomb recombination radius,  $r_c$ , calculated *without* taking into account any local dipolar screening is greater than  $r_p$  ( $r_c > r_p$ ), suggesting that the local rearrangement of dipoles around a charge can efficiently screen it, leading to a reduced Coulomb capture cross section. A similar mechanism may also describe “passivation” of uncharged defects (trap states), thus reducing their trapping cross section. The structure of hybrid perovskite unit cell with a polar methylammonium molecular cation at the center is also shown

Однако, наиболее неожиданным результатом экспериментов стало то, что захвата носителей заряда в данных материалах не наблюдалось вплоть до экстремально низких плотностей носителей:  $n \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$  в тонких пленках и  $\sim 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  в монокристаллах. Действительно, при его наличии, захват проявился бы в линейной зависимости  $\sigma_{\text{PC}}(G)$ . Отсутствие захвата является именно той причиной, по которой бимолекулярная электронно–дырочная рекомбинация является диминирующим режимом вплоть до таких низких плотностей носителей заряда, что приводит к исключительно большим временам жизни носителей и диффузионным длинам. В прямозонных неорганических полупроводниках, даже при столь же малых значениях  $\gamma \sim 10^{-11}—10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  в случае чистых кристаллических образцов, достижение времени жизни носителей заряда порядка миллисекунд и диффузионной длины практически на уровне миллиметров нигде описано не было, поскольку при более высоких плотностях носителей заряда и достаточно малом коэффициенте

электронно–дырочной рекомбинации возникают и начинают доминировать иные рекомбинационные механизмы (например, захват носителей заряда, рекомбинационные центры или Оже–процессы). Действительно, в прямозонных полупроводниках ( $\text{GaAs}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{InAs}$ ) с достаточно хорошо отработанной технологией,  $\tau$  и  $l$  в лучшем случае составляют соответственно несколько микросекунд и несколько десятков микрометров [39, 135]. Поэтому правильно было бы задать вопрос, какой именно механизм делает гибридные перовскиты настолько малочувствительными к наличию дефектов и ловушек, которые обязательно должны присутствовать в больших количествах в этих материалах, выращенных из парогазовых фаз или растворов и в отсутствие хорошо отработанных технологий. Вероятное объяснение — все те же вышеописанные дипольные поляроны. Действительно, типичные среднеэнергетические ловушки в полупроводниках имеют энергии  $\delta U_{\text{tr}} \sim 0,1—0,3 \text{ эВ}$  относительно края зоны. Кроме того, прогнозируемые глубокие состояния

ловушек в монокристаллах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  могут находиться на уровне  $\sim 0,8$  эВ. Типичные размеры ловушек составляют порядка периода решетки, т. е.  $\delta r_{\text{tr}} \sim 0,5$  нм. Та же «эффективная» сила, которая приводит к захвату подвижных носителей заряда и их локализации на ловушках, может также вызвать вращение электрических диполей вблизи ловушек, задавая им определенную ориентацию. Такое может иметь в гибридных перовскитах, поскольку потенциальный барьер такого вращения составляет  $U_{\text{rot}} \sim 10$  мэВ, что меньше увеличения энергии за счет

взаимодействия диполей с ловушками:  $p \left( \frac{1}{e} \frac{\delta U_{\text{tr}}}{\delta r_{\text{tr}}} \right) \sim$

$\sim 10\text{—}75$  мэВ (при  $p = 2,29$  Д). Таким образом, диполи могут перестраиваться вокруг дефекта, уменьшая его сечение захвата. Такое «декорирование дефектов» напоминает недавно наблюдавшийся эффект ликвидации ловушек, с тем лишь отличием, что в гибридных перовскитах функциональные диполи распределены по всему объему образца. Для более полного понимания фотофизики гибридных перовскитов на микроуровне необходимы дальнейшие сравнительные исследования с постоянным учетом приведенных выше экспериментальных данных.

**Деградационные эффекты в перовскитах.** Проблема деградации солнечных элементов на основе органико–неорганических перовскитов стоит очень остро в двух отношениях. Во–первых, как и каждая соль здесь очень существенно взаимодействие с влагой. Во–вторых, ионность решетки и большая величина энергии Моделунга открывают специфические пути протекания фото–химических реакций. Рассмотрим кратко эти две особенности. В настоящее время выяснена гипотетическая схема влияния влаги на разложение перовскита (см. рис. 20).

Из рис. 20 видно, что при взаимодействии одной молекулы воды с  $n$  «молекулами» перовскита в несколько последовательных этапов происходит отделение одной молекулы воды и молекулы  $\text{PbI}_2$ . Эта схема восходит к механизму Гротхауса [130] так, что вдоль пути полной реакции ещё выделяются молекулы  $\text{HI}$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . По–видимому, до сих пор не выяснено, как следует изменять состав преровскита, чтобы уменьшить деградацию под действием влаги, причем как в присутствии, так и в отсутствии фотовозбуждения материала (видимо, здесь полезными окажутся методы квантовой химии твердого тела).

Необходимо, однако, иметь в виду, что существуют и иные (без влаги) каналы деградации перовскита при воздействии радиации. На один такой путь указано в работе [131], который полагает, что после генерации дырки на ионе йода, эта дырка мигрирует к поверхности, после чего именно на поверхности происходит реакция нейтрального йода с одним из поверхностных отрицательных ионов йода. Эта по-

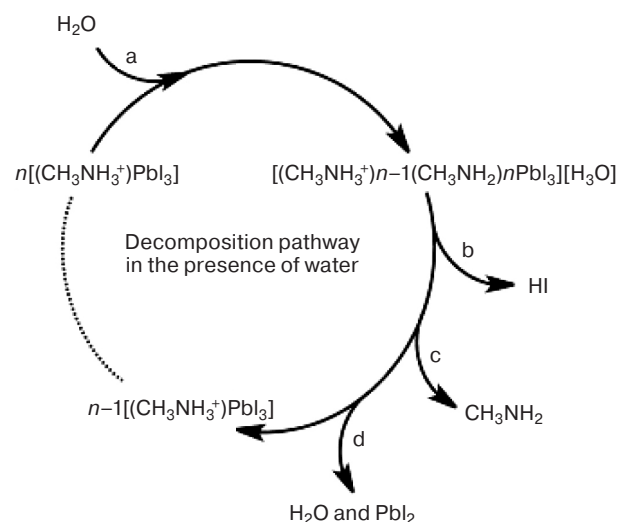


Рис. 20. Возможный механизм распада гибридных галогенидных перовскитов в присутствии воды. Для инициирования процесса достаточно одной молекулы воды, а движущей силой распада являются фазовые превращения в иодистом водороде (водорастворимом) и метиламмонии (оба летучие и водорастворимые). Приводится с разрешения [33]

Fig. 20. Possible decomposition pathway of hybrid halide perovskites in the presence of water. One water molecule is required to initiate this process, with the decomposition being driven by the phase changes of both hydrogen iodide (soluble in water) and the methylammonia (both volatile and soluble in water) (reprinted from [33])

зиция является родоначальником целой последовательности реакций, в результате чего происходит распад структуры перовскита. Однако, при анализе этой схемы не учитывается чрезвычайно важное обстоятельство: прохождению реакции между нейтральным йодом и отрицательно заряженным ионом йода препятствует делокализация дырки, которая в зонной схеме и есть нейтральный атом йода. Учёт этого обстоятельства требует специального анализа (а именно, разрешения парадокса Декстора–Варли), который особо отчётлива проявляется в проблемах подпорогового дефектообразования и изучается с конца 50–х годов XX века. В недавней нашей работе по ионизационной стимулированной деградации перовскита эта проблема изучалась довольно подробно [132]. Действительно (рис. 21), если фотон срывает электрон с любого узлового атома йода, то это означает одновременное проявления двух обстоятельств: во–первых, если исходить из зонной структуры, то ионизация йода означает появления дырки в валентной зоне; во–вторых, с точки зрения кристаллохимии, нейтрализация йода немедленно приводит к ликвидации для него потенциальной ямы Моделунга (глубина этой ямы была рассчитана прежде (см. табл. 3)). После ликвидации ямы Моделунга нейтральный атом йода оказывается на горбе кристаллического потенциала и стремится скатиться в соседнее междоузлие.

На это требуется время  $\tau_+ \approx 5 \cdot 10^{-14}$  с. Однако, дырка локализована на узле тоже в течении ко-

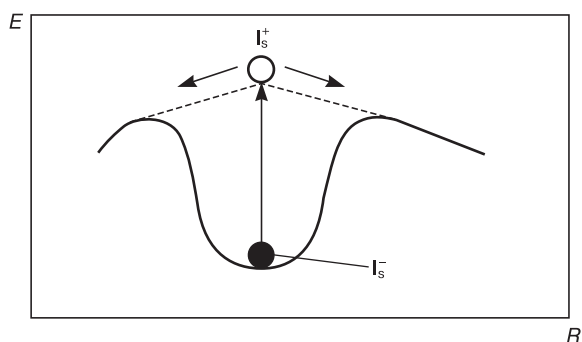


Рис. 21. Формирование динамической кулоновской неустойчивости в иодной подрешетке перовскита. Приводится с разрешения [132]

Fig. 21. The formation of dynamic Coulomb instability in the I-sublattice of perovskite (reprinted from [132])

нечного времени  $\tau_e$ . Если  $\tau_e$  намного меньше  $\tau_+$ , то по Декстору смещение атома йода в междоузлии не успевает произойти, так что дефектообразование (деградаций) не будет. Однако, ситуация намного тоньше: движение дырки – это квантовый процесс, что означает существования как более быстрых, так и более медленных случаев делокализации дырки (ибо  $\tau_e$  — средняя величина). Поэтому для нахождения вероятности смещения атомов йода в междоузлии, несмотря на конкуренцию дырочной делокализации, надо делать квантовый расчет. Это даёт для вероятности смещения ионов междоузлия вероятность следующего типа:  $\eta = \exp(-\tau_+/\tau_e)$ . Оценка величины  $\tau_e$  возможна на основе соотношения неопределённостей:  $\tau_e = \hbar/\Delta E_v$ , где  $\Delta E_v$  — ширина валентной зоны образованной из Р состояний йода. Для параметров перовскита  $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{PbI}_3$  характерная величина вероятности смещения атома йода в междоузлии  $\eta \approx 10^{-4}$ , что означает смещение после ионизации иона йода одного из 10000 ионизаций — это и определяет деградационную способность кристалла. Очевидно, что именно на множитель такого порядка и понижается вся схема Шумана.

### Углеродные нанотрубки и графен: устойчивые электроды для приборов на основе перовскитов

Углерод — один из наиболее нейтральных из встречающихся в природе материалов, который не реагирует с большинством ионов вплоть до предельно высоких температур. Несмотря на возможность легирования углерода ионами йода, такое легирование не обязательно оказывает на прибор негативное воздействие, а, наоборот, способно улучшить электрические свойства наноуглеродных материалов (см. ниже).

В данном разделе будет показано, как сочетание одностенных и многостенных углеродных нанотрубок (**ОСУНТ** и **МСУНТ**), нанесенных поверх слоя с электронной проводимостью перовскитовых солнечных ячеек, позволяет решить задачу создания

поверхностного катода и может использоваться вместо Al или Ag в перовските. Эта задача имеет особое значение, поскольку большинство металлических электродов на иодосодержащих перовскитах вступают в химические реакции с ионами I и диффундируют вглубь материала в условиях освещенности, повышая напряжение разомкнутой цепи  $V_{oc}$ .

**Оптические и электрические свойства отдельных вертикальных листов многостенных и одностенных углеродных нанотрубок.** Листы углеродных нанотрубок (**УНТ**), самоорганизующиеся в оптически прозрачные аэрогели и пленки при использовании сухой технологии формирования из вертикально выращенных УНТ, показали себя как отличные коллекторы заряда в органических фотоэлементах и светодиодах [136]. Ниже приводится краткое описание способа одновременного повышения их прозрачности и проводимости (как правило, измеряемое как сопротивление листа  $R_{sh}$  тонкопленочных электродов).

Толсто пленочный проводник имеет низкое слоевое сопротивление и низкий коэффициент пропускания. Данное правило можно проиллюстрировать графиком зависимости коэффициента пропускания от сопротивления: все типичные проводники имеют положительный наклон кривой (рис. 22) [137].

Поведение аэрогелей МСУНТ противоположно. Они обладают уникальным свойством одновременного повышения проводимости и коэффициента пропускания.

Аэрогель МСУНТ формируется из вертикальных УНТ за счет сил Ван-дер-Ваальса. Вертикальные УНТ выращиваются из пластин Si методом химического осаждения из паровой фазы (рис. 23, а). МСУНТ обладают высокой механической прочностью и являются самонесущими, что обеспечивает возможность их самоорганиза-

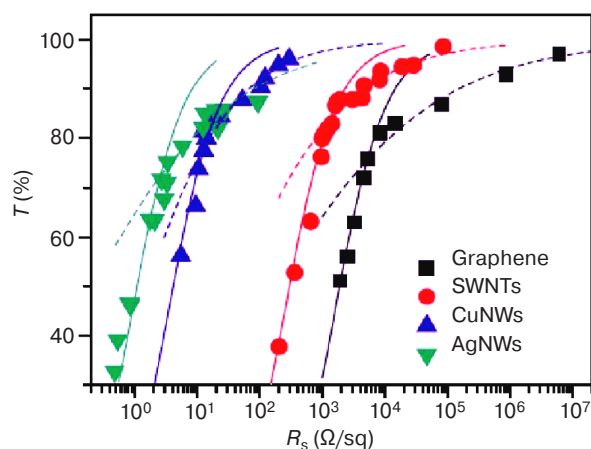


Рис. 22. Типичный график зависимости коэффициента пропускания (обычно измеряемого на длине волны 550 нм) от слоевого сопротивления для тонких пленок наноструктурных материалов [137]

Fig. 22. Typical graph of transmittance (generally measured at 550 nm) plotted versus sheet resistance for thin films of nanostructured materials [137]



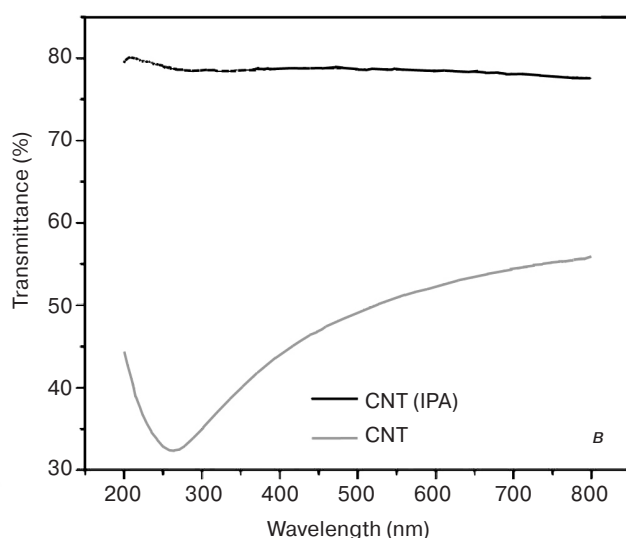
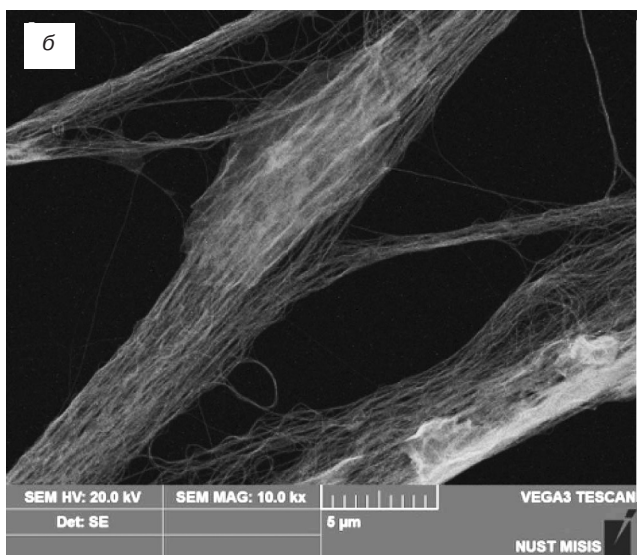
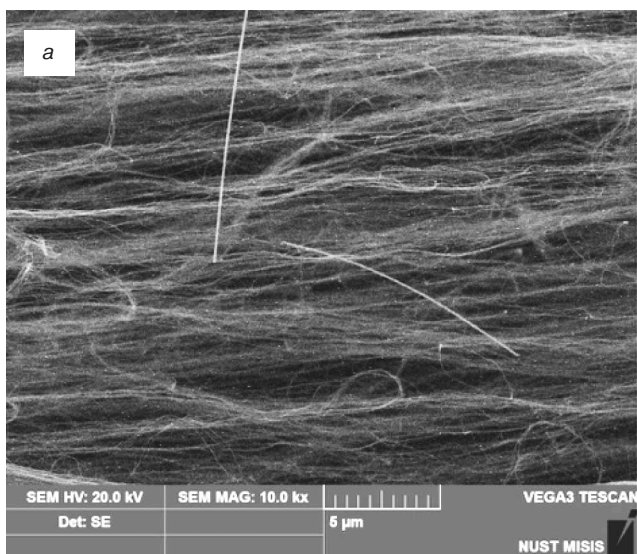


Рис. 23. РЭМ изображения аэрогеля МСУНТ до (а) и после (б) уплотнения, а также спектры коэффициента пропускания исходных и уплотненных МСУНТ (в)

Fig. 23. SEM images of MWCNT aerogel before (a) and after densification (б), spectra of transmittance for initial and densified MWCNT (в)

ции в виде ориентированных гибких отдельных вертикальных листов. Начальные величины коэффициента пропускания и проводимости невысоки: 50—60 % при длине волны 550 нм и 300—1000 Ом/кв (рис. 23, б).

Лист МСУНТ уплотняется в парах изопропанола (IPA): тонкие стержни слипаются в пучки, оставляя отверстия для пропускания света (рис. 23, в). Данный процесс повышает коэффициент пропускания без повышения слоевого сопротивления, поскольку сечение листа МСУНТ не меняется. Для повышения проводимости можно использовать несколько разных подходов.

Повышения проводимости можно можно достичь за счет увеличения сечения проводящего материала. Для этой цели на лист МСУНТ осаждается материал с высокой электропроводностью. Длинные и тонкие нанопроволоки серебра (AgNW) навиваются на пучки МСУНТ, понижая общее слоевое сопротивление. Данный механизм обычно сопровождается уплотнением в изопропаноле при напылении AgNW на лист МСУНТ. По мере того, как все большее количество раствора AgNW напыляется на аэрогель, образуется все большее количество отверстий и соответственно образуется все большее количество нанопроволок серебра, что одновременно повышает коэффициент пропускания и понижает слоевое сопротивление.

Другой подход — легирование ОСУНТ и МСУНТ углеродных нанотрубок. На листы МСУНТ в этаноле напыляется хлорид холода, при этом мелкие частицы не контактируют с AgNW. Электроны инжектируются в УНТ благодаря восстановлению золота ( $\text{Au}^{+3} \rightarrow \text{Au}^0$ ) на поверхности углерода и повышают подвижность зарядов в УНТ. Данный процесс также сопровождается уплотнением МСУНТ.

На настоящее время данные технологии позволяют достичь сопротивления 8 Ом/кв и прозрачности свыше 95 %.

**Применение углеродных нанотрубок в качестве коллекторов поверхностного заряда в солнечных ячейках на основе полупрозрачных перовскитов.**

Углеродные нанотрубки, как одностенные, так и многостенные ранее использовались в качестве прозрачных гибких электродов на органических фотоэлементах и светодиодах (OLED) вместо хрупкого оксида индия и олова [136]. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с оксидом индия и олова, в частности, возможностью применения технологии сухого напыления. Показано, что напыленные сухим методом листы УНТ можно легко получать в виде отдельных вертикальных пленок и наносить на стекло по аналогии с анодов органических фотоэлементов и светодиодов или путем напыления на поверхность в качестве коллекторов электронов [138]. В случае катодов на органических фотоэлементах УНТ должны быть достаточно сильно легированы для снижения

работы выхода электронов или повышения уровня Ферми. Было показано, что пропускание ионов через мембрану является эффективным способом преобразования анодов из УНТ (с большой работой выхода электронов) в катоды с низкой работой выхода электронов и создания регулируемых солнечных ячеек на основе органических фотоэлементов с ионными жидкостями в своей структуре [139]. Кроме того, были продемонстрированы тандемы органических фотоэлементов, регулируемых путем пропускания ионов через мембрану в общем катоде. Достигнутый в последние годы значительный прогресс технологии планарных солнечных ячеек на основе гибридных перовскитов и DSSC–мезоструктур вызывает растущую потребность в создании эффективных полупрозрачных коллекторов заряда, которые могли бы использоваться в тандемах перовскитных солнечных ячеек с традиционными фотоэлементами на основе серебра или тонкими пленками. Несмотря на существование нескольких опубликованных подходов к решению данной задачи с использованием графена или углеродных нанолитов, нанесенные на поверхности солнечные ячейки на основе перовскита с УНТ–катодом пока получены не были. Вследствие

ионной природы перовскита  $\text{MAPbI}_3$ , применение ионных жидкостей по аналогии с пропусканием ионов через мембрану оказалось неэффективным, поскольку перовскит растворялся под воздействием ионов.

Планарные структуры фотоэлементов на основе перовскита сходны с солнечными ячейками на основе органических фотоэлементов с точки зрения наличия последовательности фотоактивного слоя с дырочной проводимостью и слоя с электронной проводимостью. Однако, между ними имеются значительные различия. Возможно, именно благодаря большой диффузионной длине и высокой концентрации носителей заряда отсутствует необходимость создания сильного электрического поля. Это становится возможным за счет асимметрии электродов, по аналогии с солнечными элементами на основе сенсibilизированных красителей (DSSC). В связи с этим работа выхода электронов в поверхностном катоде не играет большой роли в фотоэлементах на основе перовскитов, поэтому УНТ с достаточной большой работой выхода электронов могут играть роль верхнего катода вместо химически нестабильных Al, Ag и даже Au.

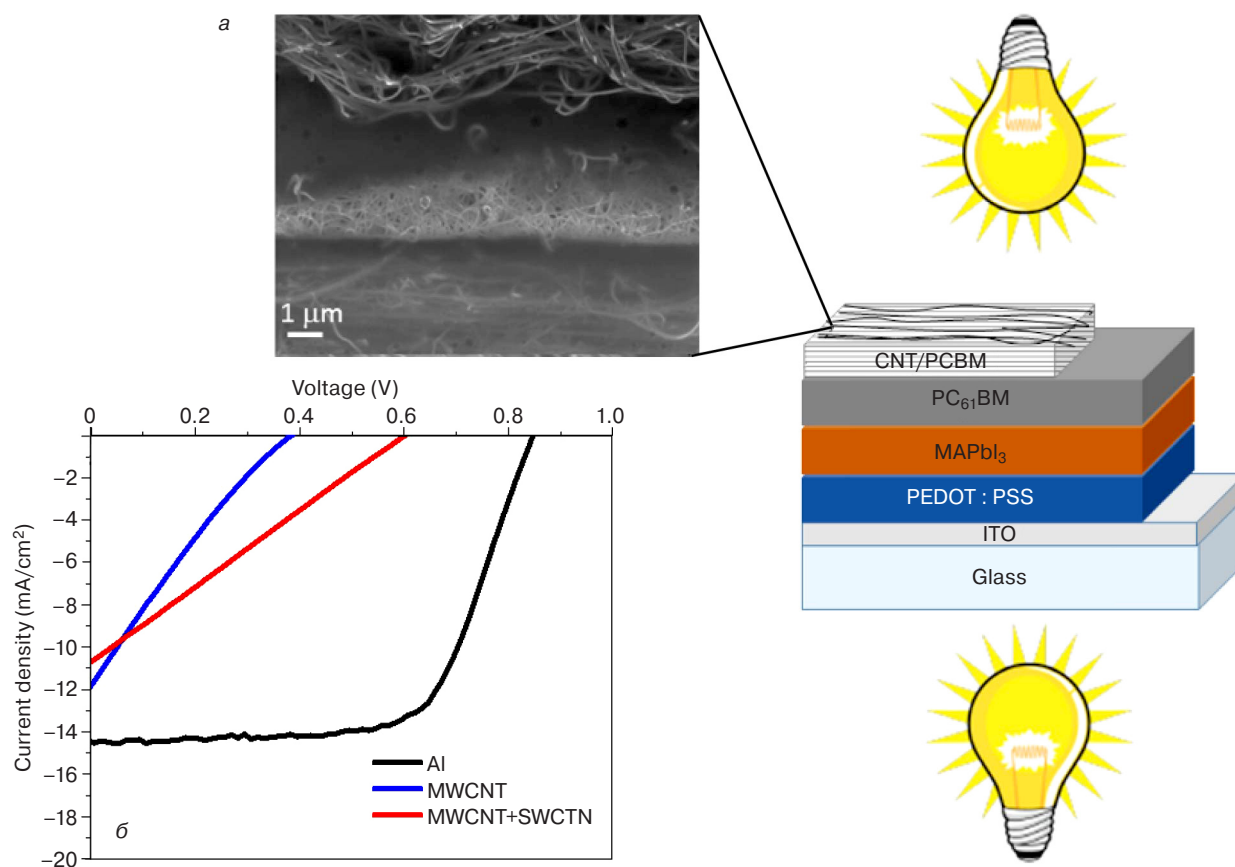


Рис. 24. Схема солнечной ячейки на основе перовскита с полупрозрачным электродом из композита УНТ (а). Направление освещения солнечной ячейки может быть изменено на обратное.  $J$ – $V$ –кривая солнечной ячейки на основе перовскита с эталонным электродом (алюминий), полупрозрачным поверхностным электродом из МСУНТ и УНТ–электродом со встроенным МСУНТ (б)

Fig. 24. (a) Schematic of the perovskite solar cell with the semitransparent CNT composite electrode. The illumination direction of the solar cell may be reversed; (b)  $J$ – $V$  curve of the perovskite solar cells with reference electrode (aluminum), semitransparent top electrode with MWCNT and the CNT electrode with SWCNT incorporated

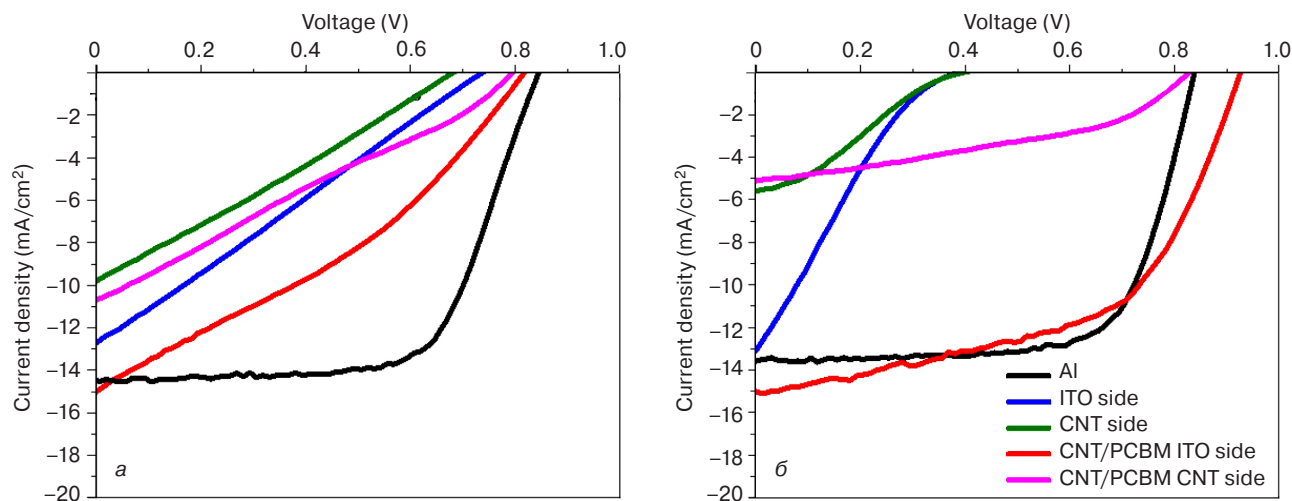


Рис. 25.  $J$ – $V$ -кривая солнечной ячейки на основе перовскита с МСУНТ + ОСУНТ (а) и ОСУНТ + МСУНТ (б), измеренная в условиях освещения с обеих сторон прибора и с добавлением PCBM

Fig. 25.  $J$ – $V$  curve of the perovskite solar cell with (a) MWCNT + SWCNT and (б) SWCNT + MWCNT measured with the incident light through both sides of the device and with PCBM added

Известно, что низкая стабильность является одной из основных проблем солнечных ячеек на основе перовскитов. Если нестабильность по отношению к факторам окружающей среды, например, влажности или кислороду, можно легко снизить за счет соответствующей герметизации, то химическая неустойчивость металлических электродов — значительно более сложная проблема. Поверхностные аноды из Ag и Al вступают в реакцию с ионами иода, движущимися в сторону катода под воздействием световой энергии. Недавно было показано, что медные поверхностные аноды значительно более устойчивы по сравнению с Al, Ag и Au. Медь вступает в реакцию с иодом с образованием  $\text{CuI}$ , который не оказывает отрицательного влияния на характеристики солнечных ячеек на основе перовскитов.

Углерод — один из наиболее химически нейтральных элементов, при этом УНТ отличаются особой устойчивостью в различных атмосферах. Лишь при высоких температурах (выше  $500^\circ\text{C}$ ) УНТ могут вступать в реакцию с  $\text{I}_2$ . Проведенные авторами эксперименты с нанопорошками с выделением газообразного  $\text{I}_2$  внутри нитей УНТ показали, что УНТ не вступают в реакцию с иодом. Поэтому одной из целей данной работы была проверка устойчивости ОСУНТ и МСУНТ, нанесенных на поверхность солнечных ячеек на основе перовскитов, под воздействием освещения по сравнению с алюминиевыми анодами.

На рис. 24 изображена схема солнечных ячеек на основе перовскитов с композитным УНТ-электродом, созданных последовательным осаждением ОСУНТ, МСУНТ и  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ . На РЭМ-изображении видно, что ОСУНТ и МСУНТ соединены тонкой пленкой  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ . Кривая  $J$ – $V$  солнечных ячеек на основе перовскитов с МСУНТ-электродом приведена на рис. 25. На ней хорошо видно снижение основ-

ных параметров (эффективности преобразования мощности, плотности тока короткого замыкания ( $J_{\text{sc}}$ ),  $V_{\text{oc}}$  и коэффициента заполнения солнечных ячеек на основе перовскитов с МСУНТ) по сравнению с эталонными солнечными ячейками с алюминиевыми катодами, но солнечная ячейка с УНТ значительно более устойчива. При комбинировании ОСУНТ с МСУНТ-электродом  $V_{\text{oc}}$  значительно возросло с 0,391 до 0,608 В, в то время как изменение  $J_{\text{sc}}$  и коэффициента заполнения было незначительным. Таким образом, сочетание различных типов УНТ дают рост эффективности преобразования мощности с 0,98 до 1,6 %. С учетом повышения характеристик солнечных ячеек на основе перовскитов с композитом УНТ порядок нанесения УНТ был изменен, после чего было проведено исследование поведения солнечных ячеек (рис. 25).

Солнечные ячейки освещались с обеих сторон. Эффективность преобразования мощности в падающем свете выше на стороне оксида индия и олова, но качественные фотоэлектрические характеристики также могут быть получены и при освещении стороны УНТ. УНТ в этих ячейках уплотнялись только в HFE. Кроме того, все характеристики ячеек улучшались при введении  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  в композит УНТ (рис. 25). В этом случае  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  повышает эффективность контакта между УНТ и слоем с электронной проводимостью солнечных ячеек на основе перовскитов, что улучшает электрический контакт, тогда как HFE приводит только к уплотнению УНТ, не влияя на параметры электрического контакта. Солнечные ячейки с ОСУНТ + МСУНТ демонстрируют более высокое напряжение и ток по сравнению с солнечными ячейками с МСУНТ + ОСУНТ после введения  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ .

Испытания стабильности (рис. 26) показали, что при постоянном освещении солнечных ячеек на основе перовскитов с алюминиевыми и УНТ/PCBM



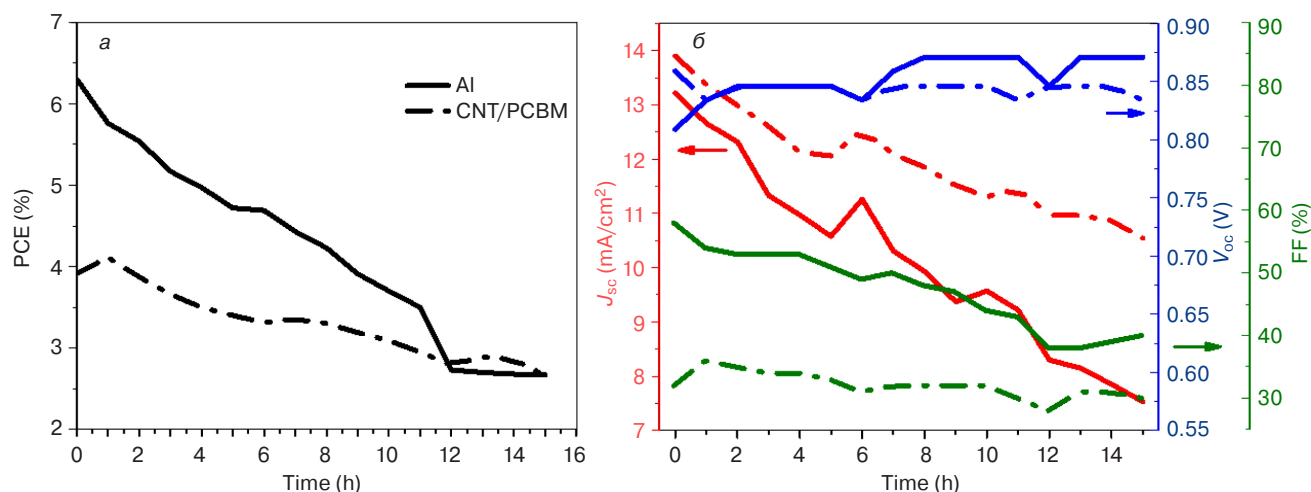


Рис. 26. Стабильность солнечной ячейки на основе перовскита с алюминиевым электродом и с композитным электродом УНТ/PCBM в атмосфере азота при комнатной температуре и постоянном освещении. Сплошная линия — солнечная ячейка с алюминиевым электродом; пунктирная — солнечная ячейка с композитным электродом УНТ/PCBM

Fig. 26. Stability of the perovskite solar cells with aluminum electrode and with the CNT/PCBM composite electrode in nitrogen atmosphere at room temperature under constant illumination. Solid line indicate the solar cell with Al electrode and dashed line indicate the solar cell with CNT/PCBM composite electrode

поверхностными катодами резкие изменения характеристик происходят в первые же часы. Характеристики обеих ячеек под воздействием освещения снижались, но в случае алюминиевого катода снижение было более быстрым, что говорит о более высокой устойчивости катода из композита УНТ. Легирование УНТ ионами иода, поступающего из слоя перовскита, может быть причиной повышения коэффициента заполнения, что приводит к повышению коэффициента преобразования мощности в течение четырех часов после начала воздействия освещения, т. к. было показано, что легирование иодом повышает проводимость УНТ.

Таким образом, было показано, что УНТ можно использовать при производстве солнечных ячеек на основе перовскитов с полупрозрачными электродами, состоящими из ОСУНТ + МСУНТ/PCBM, и проведено их сравнение с ячейками с алюминиевыми катодами. Солнечные ячейки с УНТ-композитными электродами имели более высокую устойчивость и сравнимые характеристики с металлическими электродами. Кроме того, такие полупрозрачные фотоячейки можно освещать с обеих сторон, что является их важным преимуществом.

#### **Применение УНТ в качестве анодов в инвертированных солнечных ячейках на основе перовскитов.**

Одним из основных вопросов, связанных с промышленным производством солнечных ячеек на основе перовскитов, помимо их стабильности, является достаточно высокая себестоимость производства по сравнению с традиционными источниками энергии. Промышленное производство перовскитов включает преимущественно недорогие технологические процессы, в частности, рулонную печать, нанесение покрытий методом центрифугирования или ра-

клея и т. д. Наиболее дорогостоящим технологическим процессом является нанесение золотого поверхностного электрода методом испарения в вакууме. Вакуумный технологический процесс несовместим с условиями рулонной печати и требует выполнения более сложных и трудозатратных операций. Все это создает значительные препятствия для промышленного получения солнечных ячеек на основе перовскитов. Использование полупрозрачного аэрогеля УНТ является хорошей альтернативой для промышленного производства перовскитов.

Как указано выше, аэрогель УНТ представляет собой гибкий полупрозрачный электропроводящий материал. Кроме того, его коэффициент пропускания создает возможность применения этого материала для создания tandemных фотоэлектрических приборов в качестве промежуточного слоя при пропускании света через УНТ на фоточувствительный слой (рис. 27).

На момент выполнения работы имелись данные о традиционных ОСУНТ с коэффициентом пропускания около 60% и относительно высокой эффективностью (80 %), созданных с использованием стандартных золотых электродов.

Процесс создания мезоструктурной солнечной ячейки изображен на рис. 28. Фоточувствительные слои на основе перовскита  $\text{MAPbI}_3$  наносились на нанокристаллический мезопористый буферный слой диоксида титана. Слой Spiro-OMeTAD наносили на поверхность перовскита в качестве материала с дырочной проводимостью. Две эталонные ячейки были покрыты золотом методом термического испарения. Две другие ячейки были покрыты SWCNT ( $T_{550\text{nm}} = 60\%$ ) и уплотнены за счет введения дополнительной капли Spiro-OMeTAD.

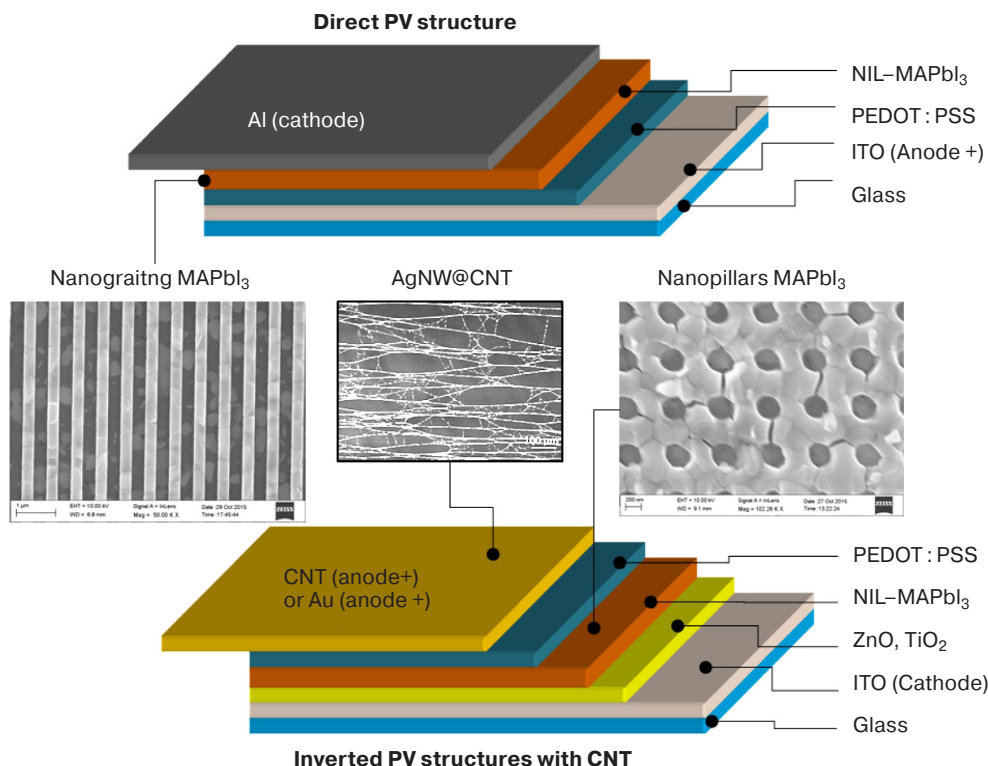


Рис. 27. Структура прямых (а) и инверсных (б) NIL-фотоячеек.

Вставка 1: РЭМ-изображение реального созданного методом наноимпринта фотоактивного слоя  $\text{MAPbI}_3$  для применения в NIL-фотоячейках. Вставка 2: РЭМ-изображение прозрачных электродов на основе нанопроволок  $\text{Ag} + \text{УНТ}$  для применения в качестве коллекторов заряда.

Fig. 27. (a) Direct NIL-PV and (b) Inverted NIL-PV structures. Insert 1 show the SEM image of actually created nanoimprinted  $\text{MAPbI}_3$  photoactive layers which will be used in NIL-PV. Insert 2 shows the SEM of highly transparent  $\text{AgNW@CNT}$  electrodes that will be used as charge collector

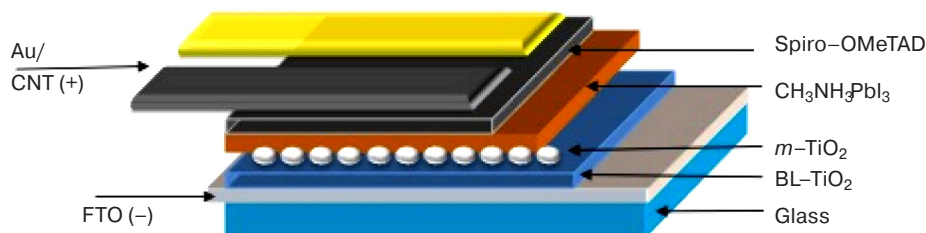


Рис. 28. Структура мезоструктурной солнечной ячейки на основе перовскита

Fig. 28. Perovskite mesoscopic solar cell structure

Ячейка с ОСУНТ-электродом показала рекордный коэффициент преобразования мощности — 11,13% по сравнению с 13,88 % у эталонной ячейки с традиционным золотым электродом (рис. 29). Испытания данной ячейки путем освещения через ОСУНТ дали коэффициент преобразования мощности 4 %.

### Заключение

Нельзя не согласиться с высказыванием Н. J. Snaith о том, что причиной замедленного развития альтернативной энергетики является несвоевременное открытие возможностей перовскитов.

Рекордные конверсионные показатели солнечных ячеек на основе перовскитов одинаково достижимы для двух альтернативных архитектур ячеек, мезопористой и планарной, благодаря прекрасным полупроводниковым характеристикам перовскитов (малая ширина запрещенной зоны, высокий коэффициент абсорбции солнечного излучения, большая величина диффузионной длины пробега носителей зарядов, прямозонный полупроводник, сбалансированность подвижности электрона и дырки и др.).

В обзоре освещены методы синтеза перовскитов, присущие им кристаллические формы ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$ ), типы и размеры составляющих компонентов  $\text{ABX}_3$  и их влияние на электронную структуру и энергетические уровни, а также особенности кристаллизации,

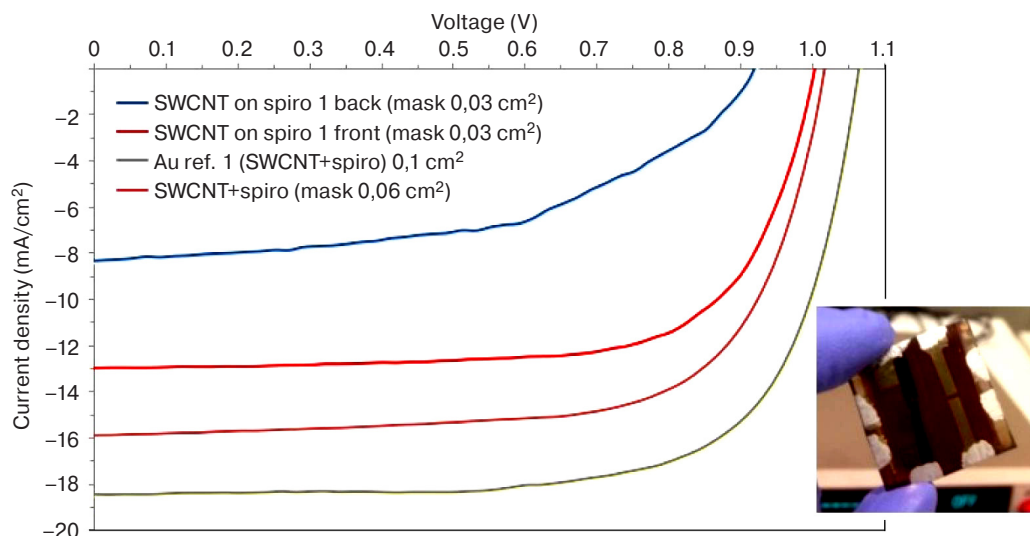


Рис. 29.  $I$ – $U$ –кривая мезоструктурной солнечной ячейки на основе перовскита с золотым и ОСУНТ поверхностным электродом. Этот пример показывает преимущества УНТ в качестве материала, альтернативного традиционному золотым электродам

Fig. 29. IV curve of mesoscopic perovskite solar cell with gold and SWCNT top electrodes.

This result demonstrates advantages of CNT as alternative of conventional gold electrode

включающие этапы нуклеации и роста кристаллитов и способы регулирования этих стадий.

Реализация требуемых характеристик в ячейках напрямую зависит от качества формируемой перовскитной пленки (однородность, отсутствие пор, высокая степень кристалличности и покрытия субстрата, оптимальные размеры кристаллитов). Вкратце рассмотрены практически все ныне существующие способы получения пленок с указанием недостатков и преимуществ каждого из них, а также многочисленных приемов оптимизации процесса формирования и кристаллизации перовскита (соотношение прекурсоров, термоотжиг, отжиг растворителем, введение добавок и др.).

Рассмотрены важные этапы (переход от солнечных ячеек на основе красителей с электролитом с заменой последнего на твердый ДПП и в дальнейшем с заменой красителя на перовскит, амбиполяльность перовскита и природа дефектов в них, прогрессивные способы формирования солнечных ячеек, возможные каналы рекомбинации носителей зарядов и пути их ослабления и др.) развития исследований в данном направлении, определивших столь стремительный (в течение 2–3 лет) рост конверсии с 3 до 20 %. Приведен перечень используемых ЭПМ и ДПП и принципы их выбора в зависимости от архитектуры создаваемой ячейки. Тем не менее, оптимизационные подходы по усилению конверсионных показателей ячеек не могут быть выполнены в полной мере из-за отсутствия однозначного механизма работы фотовольтаических устройств на основе перовскитов. В качестве основных причин следует отметить следующие экспериментальные факты.

Безусловно, перовскиты являются прекрасными абсорберами солнечного излучения. Однако не совсем ясно, каким образом генерируются свободные

носители зарядов. Генерирование свободных носителей зарядов в перовскитах на начальных этапах связывали с экситонной природой. В последнее время в результате точных оценок энергии связи электрон–дырочной пары и диэлектрической постоянной считают, что фотовозбуждение, подобно неорганическим полупроводникам, спонтанно завершается диссоциацией на свободные заряды.

Остается открытым вопрос, связанный с явлением гистерезиса в реальных ячейках на основе перовскитов, причем в различной степени в зависимости от архитектуры ячеек. Причина наблюдаемого явления, вероятно, заключается в высокой емкости при низких частотах (сильно различающиеся диэлектрические проницаемости от частоты), обуславливающей поляризацию органического компонента перовскита и их миграцию, а также формирование неконтролируемых дефектов на межфазных границах. В то же время есть данные, что при соответствующем выборе компонентов ячейки для стандартной  $n-i-p$ -структуры можно добиться отсутствия гистерезиса. Не совсем ясна роль хлора в перовскитной пленке, обеспечивающей появление высоких показателей по диффузионной длине пробега зарядов (более чем мкм) и конверсионных показателей. Несмотря на то, что преобладает мнение о роли атомов хлора в формировании качественной пленки, необходимо эти исследования продолжить до полного выяснения всех определяющих факторов для получения требуемого качества пленок.

Токсичность свинца, содержащегося в перовските, также вызывает определенные проблемы. Замена его на олово на первый взгляд принципиально возможна, однако, его легкое окисление  $\text{Sn}^{+2} \rightarrow \text{Sn}^{+4}$  требует дальнейших исследований и соответствующих решений.



Не менее важную проблему составляет стабильность работы ячеек в окружающей среде под воздействием кислорода и влажности, УФ-излучения и температуры.

Продолжается дискуссия о преимуществах той или иной архитектуры ячеек, мезопористой и планарной. Безусловно, с точки зрения простоты технологии, себестоимости и возможности интегрирования со строящимися зданиями (ячейки на гибких субстратах, «солнечные окна» и др.) преимущество, на наш взгляд, за планарной архитектурой ячеек.

Среди многих направлений, которым посвящены теоретические исследования по органико-неорганическим перовскитам, выполненные к настоящему времени, в данном обзоре освещены лишь некоторые, на наш взгляд, наиболее важные. Так, рассмотрены компьютерные расчеты энергии Маделунга для каждой позиции решетки  $ABX_3$  (где  $A^+$  — целый ряд органических ионов,  $B^{2+}$  — ряд металлических ионов,  $X^-$  — ряд ионов галогенидов) и показано, что эти энергии достаточны велики. Последнее обстоятельство важно для процесса деградации. Затронуты вопросы расчета электронной структуры перовскитов, выполненные из первых принципов на базе метода DFT и его модификации; акцентировано внимание на величине ширины валентной зоны, что оказалось важным для фотохимических реакций.

Серьезное внимание уделено проблеме собственных дефектов, создающих мелкие, резонансные, а также глубокие уровни в электронных спектрах перовскитов. Отмечено, что именно собственные дефекты с наименьшей энергией не образуют глубоких уровней в запрещенной зоне. Кроме того, есть указание на наличие специфических дефектов с U-отрицательными свойствами.

Далее, затронута острая проблема хлора в перовските  $MAPbI_{3-x}Cl_x$ . В качестве альтернативы известным подходам выдвинута идея о перестройке электронного спектра в этих смешанных кристаллах в результате квазихимической реакции  $Cl_2 + I_i \rightarrow [Cl_2I_i]$ , эффективность которой обусловлена различными дилатационными знаками зарядов атомного хлора и междоузельного иона. Упомянуто, что этим удастся объяснить одновременное уменьшение рассеяния носителей заряда и ликвидацию глубокой ловушки от междоузельного йода.

Подробно обсуждены варианты интерпретации экспериментов по динамике рекомбинации носителей заряда, выполненных группой проф. В. Дьяконова в 2015 г. Рассмотрено несколько моделей: геминальная рекомбинация Онзагера (в ее нестационарном варианте), трехчастичная рекомбинация (на основе сочетания подходов Дж. Дж. Томсона и Шокли—Рида—Холла) а также поляризационная модель разделения трасс движение носителей заряда. Сделан вывод о наибольшей привлекательности

модели трехчастичной рекомбинации (при учете наличия уровня прилипания).

Наконец, весьма детально описаны модели деградации (как под влиянием влаги, так и в результате процессов радиационной ионизации). Особо указано на роль решения парадокса Декстера—Варли (учет конкуренции процессов смещения состояния  $I_S^0$  и делокализации образовавшейся дырки в валентной зоне); показано, что последнее обстоятельство может радикально изменить представления об эффективности фотохимических реакций. Отметим в этой связи, что на оценку эффективности деградации в сторону ее увеличения может оказать значительное влияние существование носителей заряда в виде поляронов.

Публикации последних лет не только отражают состояние и проблемы, но и обоснованные надежды на то, что будущее альтернативных источников энергии за ячейками на основе перовскитов.

#### Библиографический список

1. Mitzi D. B. Solution-processed inorganic semiconductors // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2355—2365. DOI: 10.1039/B403482A
2. Mitzi D. B., Chondroudis K., Kagan C. R. Organic-inorganic electronics // J. Res. Dev. 2001. V. 45, N 1. P. 29—45. DOI: 10.1147/rd.451.0029
3. Mitzi D. B., Wang S., Feild C. A., Chess C. A., Guloy A. M. Containing (110)-oriented perovskite sheets // Science. 1995. V. 267. P. 1473—1476. DOI: 10.1126/science.267.5203.1473
4. Mitzi D. B. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials // Progress in Inorganic Chemistry. 2007. V. 48. P. 1—121. DOI: 10.1002/9780470166499.ch1
5. Kagan C. R., Mitzi D. B., Dimitrakopoulos C. D. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors // Science. 1999. V. 286. P. 945—947. DOI: 10.1126/science.286.5441.945
6. Stoumpos C. C., Mallinkas C. D., Kanatzidis M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties // Inorg. Chem. 2013. V. 52, N 15. P. 9019—9038. DOI: 10.1021/ic401215x
7. Kojima A., Ikogami M., Teshima K., Miyasaka T. Highly luminescent lead bromide perovskite nanoparticles synthesized with porous alumina media // Chem. Lett. 2012. V. 41, N 4. P. 397—399. DOI: 10.1246/cl.2012.397
8. Kojima A., Teshima K., Miyasaka T., Shirai Y. Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds. In: Proc. 210th ECS Meeting, 2006, p. 397.
9. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131, N 17. P. 6050—6051. DOI: 10.1021/ja809598r
10. Im J. H., Lee C. R., Park J. W., Park N. G. 6.5 % efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 4088—4093. DOI: 10.1039/C1NR10867K
11. Robel I., Subramanian V., Kuno M., Kamat P. V. Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic  $TiO_2$  Films // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 2385—2393. DOI: 10.1021/ja056494n
12. Sambur J. B., Novet T., Parkinson B. A. Multiple Exciton Collection in a Sensitized Photovoltaic System // Science. 2010. V. 330. P. 63—66. DOI: 10.1126/science.1191462
13. Zaban A., Micić O. I., Gregg B. A., Nozik A. J. Photosensitization of Nanoporous  $TiO_2$  Electrodes with InP Quantum Dots // Langmuir. 1998. V. 14. P. 3153—3156. DOI: 10.1021/la9713863
14. Yu P., Zhu K., Norman A. G., Ferrere S., Frank A. J., Nozik A. J. Nanocrystalline  $TiO_2$  Solar Cells Sensitized with InAs Quantum Dots // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 25451—25454. DOI: 10.1021/jp064817b

15. Moon S. J., Itzhaik Y., Yum J.-H., Zakeeruddin S. M., Hodes G., Grätzel M.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Based Mesoscopic Solar Cell using an Organic Hole Conductor // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. P. 1524—1527. DOI: 10.1021/jz100308
16. Kim H.-S., Lee C.-R., Im J.-H., Lee K.-B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Yum J.-H., Moser J. E., Grätzel M., Park N.-G. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9 % // *Sci. Rep.*, 2012. V. 2. P. 591. DOI: 10.1038/srep00591
17. Etgar L., Gao P., Xue Z., Peng Q., Chandirun A. K., Liu B., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M. Mesoscopic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$  Heterojunction Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134, N 42. P. 17396—17399. DOI: 10.1021/ja307789s
18. Lee M. M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T. N., Snaith H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites // *Science*. 2012. V. 338. P. 643—647. DOI: 10.1126/science.1228604
19. Stranks S., Eperon G. E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M. J. P., Leytens T., Herz L., Petrozza A., Snaith H. J. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber // *Science*. 2013. V. 342. P. 341—343. DOI: 10.1126/science.1243982
20. Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Baker K. H., Gao P., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells // *Nature*. 2013. V. 499. P. 316—319. DOI: 10.1038/nature12340
21. Burschka J. High performance solid-state mesoscopic solar cells. Ph.D. Thesis. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse, 2013. 145 p.
22. Liu M., Johnston M. B., Snaith H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition // *Nature*. 2013. V. 501. P. 395—398. DOI: 10.1038/nature12509
23. Qi Chen, Huanping Zhou, Ziruo Hong, Song Luo, Hsin-Sheng Duan, Hsin-Hua Wang, Yongsheng Liu, Gang Li, Yang Yang. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136, N 2. P. 622—625. DOI: 10.1021/ja411509g
24. Zhao Y., Zhu K. Three-step sequential solution deposition of  $\text{PbI}_2$ -free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3, N 17. P. 9086—9091. DOI: 10.1039/C4TA05384B
25. Wang J. T. W., Ball J. M., Barea E. M., Abate A., Alexander-Webber J. A., Huang J., Saliba M., Mora-Sero I., Biqueret J., Snaith H. J., Nicholas K. J. Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/ $\text{TiO}_2$ /Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells // *Nano Lett.* 2014. V. 14, N 2. P. 724—730. DOI: 10.1021/nl403997a
26. Wojciechowski K., Saliba M., Leijtens T., Abate A., Snaith H. J. Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7, N 3. P. 1142—1147. DOI: 10.1039/C3EE43707H
27. Seungchan Ryu, Jun Hong Noh, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Woon Seok Yang, Jangwon Seoa, Sang Il Seok. Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 2614—2618. DOI: 10.1039/C4EE00762J
28. Jeon N. J., Noh J. H., Kim Y. C., Yang W. S., Ryu S., Seok S. I. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells // *Nature Mater.* 2014. V. 13. P. 897—903. DOI: 10.1038/nmat4014
29. Jeon N. J., Lee H. G., Kim Y. C., Seo J., Noh J. H., Lee J., Seok S. I. o-Methoxy substituents in spiro-OMeTAD for efficient inorganic-organic hybrid perovskite solar cells // *Chem. Soc.* 2014. V. 136, N 22. P. 7837—7840. DOI: 10.1021/ja502824c
30. Zhou H., Chen Q., Li G., Luo S., Song T. B., Duan H. S., Hong Z., You J., Liu Y., Yang Y. Photovoltaics. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells // *Science*. 2014. V. 345. P. 542—546. DOI: 10.1126/science.1254050
31. Snaith H. J. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4, N 21. P. 3623—3630. DOI: 10.1021/jz4020162
32. Leo K. Perovskite photovoltaics: Signs of stability // *Nature Nanotechnology*. 2015. V. 10. P. 574—575. DOI: 10.1038/nnano.2015.139
33. Frost J. M., Butler K. T., Brivio F., Hendon Ch. H., van Schilfgaarde M., Walsh A. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells // *Nano Lett.* 2014. V. 14, N 5. P. 2584—2590. DOI: 10.1021/nl500390f
34. Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance // *Advanced Mater.* 2014. V. 26. P. 4653—4658. DOI: 10.1002/adma.201306281
35. Lee B., Chen Y., Fu D., Yi H. T., Czelen K., Najafov H., Podzorov V. Trap healing and ultralow-noise Hall effect at the surface of organic semiconductors // *Nature Mater.* 2013. V. 12. P. 1125—1129. DOI: 10.1038/nmat3781
36. Chen Y., Yi H. T., Wu X., Haroldson R., Gartstein Y. N., Rodionov Y. I., Tikhonov K. S., Zakhidov A., Zhu X.-Y., Podzorov V. Extended carrier lifetimes and diffusion in hybrid perovskites revealed by Hall effect and photoconductivity measurements // *Nature Communications*. 2016. V. 7. P. 12253. DOI: 10.1038/ncomms12253
37. Wang H., Valkunas L., Cao T., Whittaker-Brooks L., Fleming G. R. Coulomb Screening and Coherent Phonon in Methylammonium Lead Iodide Perovskites // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7, N 16. P. 3284—3289. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01425
38. Wehrenfennig C., Eperon G. E., Johnston M. B., Snaith H. J., Herz L. M. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 1584—1589. DOI: 10.1002/adma.201305172
39. Pivrikas A., Neugebauer H., Sariciftci N. S. Charge Carrier Lifetime and Recombination in Bulk Heterojunction Solar Cells // *IEEE J. of Selected topics in Quantum Electron.* 2010. V. 16, N 6. P. 1746—1758. DOI: 10.1109/JSTQE.2010.2044978
40. Welles H. L. Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. New Haven (Conn., USA): Sheffield Scientific School, 1893. DOI: 10.1002/zaac.18930030124
41. Weber D.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{3-x}$  ( $x = 0-3$ ), a Sn(II)-System with the Cubic Perovskite Structure // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1978. V. 33, N 8. P. 862—865. DOI: 10.1515/znbb-1978-0809
42. Weber D.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , a Pb(II)-System with the Cubic Perovskite Structure // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1978. V. 33, N 12. P. 1443—1445. DOI: 10.1515/znbb-1978-1214
43. Mitzi D. B., Feild C. A., Harrison W. T. A., Guloy A. M. Conducting Tin halides with a layered organic-based perovskite structure // *Nature*. 1994. V. 369. P. 467—469. DOI: 10.1038/369467a0
44. Mitzi D. B. Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. P. 1—12. DOI: 10.1039/B007070J
45. Cheng Z., Lin J. Layered organic-inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering // *Cryst. Eng. Comm.* 2010. V. 12. P. 2646—2662. DOI: 10.1039/C001929A
46. Li Y. Y., Lin C. K., Zheng G. L., Cheng Z. Y., You H., Wang W. D., Lin J. Novel <110>-Oriented Organic-Inorganic Perovskite Compound Stabilized by N-(3-Aminopropyl)imidazole with Improved Optical Properties // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 3463—3469. DOI: 10.1021/cm060714u
47. Li Y. Y., Zheng G. L., Lin J. Synthesis, Structure, and Optical Properties of a Contorted <110>-Oriented Layered Hybrid Perovskite:  $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{SN}_3\text{PbBr}_4$  // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 10. P. 1689—1692. DOI: 10.1002/ejic.200700927
48. Zaleski J., Pietraszko A. Structure at 200 and 298 K and X-ray investigations of the phase transition at 242 K of  $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (DMACA) // *Acta Crystallogr.* 1996. V. B52. P. 287—295. DOI: 10.1107/S0108768195010615
49. Burmistrov I. N., Kuznetsov D. V., Yudin A. G., Muratov D. S., Milyaeva S. I., Kostitsyn M. A., Gorshenkov M. V. Analysis of the effect of preparation conditions for potassium polytitanates on their morphological properties // *Refract. Ind. Ceram.* 2012. V. 52, N 6. P. 393—397. DOI: 10.1007/s11148-012-9437-y
50. Fedorov F. S., Varezchnikov A. S., Kiselev I., Kolesnichenko V. V., Burmistrov I. N., Sommer M., Fuchs D., Kübel C., Gorokhovskiy A. V., Sysoev V. V. Potassium Polytitanate-gas-sensor study by Impedance Spectroscopy // *Analytica Chimica Acta*. 2015. V. 897. P. 81—86. DOI: 10.1016/j.aca.2015.09.029
51. Xiaoyan Gan, Ou Wang, Keyong Liu, Xiangjun Du, Liling Guo, Hanxing Liu. 2D homologous organic-inorganic hybrids as light-absorbers for planar and nanorod-based perovskite solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. V. 162. P. 93—102. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.12.047
52. Saparov B., Hong F., Sun J. P., Duan H. S., Meng W., Cameron S., Hill I. G., Yan Y., Mitzi D. B. Thin-film preparation and characterization of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ : a lead-free layered perovskite semiconductor // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 5622—5632. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01989

53. Cao D. H., Stoumpos C. C., Farha O. K., Hupp J. T., Kanatzidis M. G. 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137, N 24. P. 7843—7850. DOI: 10.1021/jacs.5b03796
54. Cortecchia D., Dewi H. A., Yin J., Bruno A., Chen S., Baikie T., Boix P. P., Grätzel M., Mhaisalkar S., Soci C. Lead-free  $\text{MA}_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$  hybrid perovskites // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 1044—1052. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01896
55. Yao K., Wang X., Xu Y., Li F., Zhou L. Multilayered perovskite materials based on polymeric-ammonium cations for stable large-area solar cell // *Chem. Mater.* 2016. V. 28, N 9. P. 3131—3138. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00711
56. Xiao Z., Meng W., Saparov B., Duan H. S., Wang C., Feng C., Liao W. Q., Ke W., Zhao D., Wang J. Photovoltaic properties of two-dimensional  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$  perovskite: a combined experimental and density-functional theory study // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7, N 7. P. 1213—1218. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b00248
57. Smith I. C., Hoke E. T., Solis-Ibarra D., McGehee M. D., Karunadasa H. I. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability // *Angew. Chemie.* 2014. V. 126, N 42. P. 11414—11417. DOI: 10.1002/ange.201406466
58. Shuping Pang, Hao Hu, Jiliang Zhang, Siliu Lv, Yaming Yu, Feng Wei, Tianshi Qin, Hongxia Xu, Zhihong Liu, Guanglei Cui.  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$ : An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells // *Chem. Mater.* 2014. V. 26, N 3. P. 1485—1491. DOI: 10.1021/cm404006p
59. Bednorz J. G., Müller K. A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba—La—Cu—O system // *Z. Phys. B. Condens. Matter.* 1986. V. 64. P. 189—193. DOI: 10.1007/BF01303701
60. Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J. The emergence of perovskite solar cells // *Nature Photonics.* 2014. V. 8. P. 506—514. DOI: 10.1038/nphoton.2014.134
61. Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie // *Naturwissenschaften.* 1926. V. 14, N 21. P. 477—485. DOI: 10.1007/BF01507527
62. Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S. S., Lam Y. M., Grätzel M., Mhaisalkar S., Sum T. C. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  // *Science.* 2013. V. 342. P. 344—347. DOI: 10.1126/science.1243167
63. Sun S., Salim T., Mathews N., Duchamp M., Boothroyd C., Xing G., Sum T. C., Lam Y. M. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 399—407. DOI: 10.1039/C3EE43161D
64. Tanaka K., Takahashi T., Kondo T., Umeda K., Ema K., Umebayashi T., Asai K., Uchida K., Miura N. Bandgap and exciton binding energies in lead-iodide-based natural quantum-well crystals. Part I // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005. V. 44. P. 5923—5932. DOI: 10.1143/JJAP/44/5923
65. Tanaka K., Takahashi T., Ban T., Kando T., Uchida K., Miura N. Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  // *Solid State Communications.* 2003. V. 127, N 9—10. P. 619—623. DOI: 10.1016/S0038-1098(03)00566-0
66. Qianqian Lin, Ardalan Armin, Ravi Chandra Raju Nagiri, Paul L. Burn, Paul Meredith. Electro-optics of perovskite solar cells // *Nature Photonics.* 2015. V. 9. P. 106—112. DOI: 10.1038/nphoton.2014.284
67. Kim H.-S., Mora-Sero I., Gonzales-Pedro V., Fabregat-Santiago F., Juez-Perez E. J., Park N.-G., Bisquert J. Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. P. 2242. DOI: 10.1038/ncomms3242
68. Tilchin J., Dirin D. N., Maikov G. I., Sashchiuk A., Kovalenko M. V., Lifshitz E. Hydrogen-like Wannier-Mott excitons in single crystal of methylammonium lead bromide perovskite // *ACS Nano.* 2016. V. 10, N 6. P. 6363—6371. DOI: 10.1021/acs.nano.6b02734
69. Kutes Y., Ye L., Zhou Yu., Pang Sh., Huey B. D., Padture N. P. Direct Observation of Ferroelectric Domains in Solution-Processed  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Thin Films // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5, N 19. P. 3335—3339. DOI: 10.1021/jz501697b
70. D'Innocenzo N., Grancini G., Alcocer M. J. P., Kandada A. R. S., Stranks S. D., Lee M. M., Launzani G., Snaith H. S., Petrozza A. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites // *Nature Communications.* 2014. V. 5. P. 3586. DOI: 10.1038/ncomms4586
71. Niu G., Guo X., Wang L. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3, N 17. P. 8970—8980. DOI: 10.1039/C4TA04994B
72. Roiland C., Trippe-Allard G., Jemli K., Alonso B., Ame-line J.-C., Gautier R., Bataille T., Le Polles L., Deleporte E., Even J., Katan C. Multinuclear NMR as a tool for studying local order and dynamics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) hybrid perovskites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 27133—27142. DOI: 10.1039/C6CP02947G
73. Yu H., Wang F., Xie F., Li W., Chen J., Zhao N. The role of chlorine in the formation process of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. P. 7102—7108. DOI: 10.1002/adfm.201401872
74. Koh T. M., Fu K., Fang Y., Chen S., Sum T. C., Mathews N., Mhaisalkar S. G., Boix P. P., Baikie T. Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 118. P. 16458—16462. DOI: 10.1021/jp411112k
75. Eperon G. E., Stranks S. D., Menelaou C., Johnston M. B., Herz L. M., Snaith H. J. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 982—988. DOI: 10.1039/C3EE43822H
76. Pellet N., Gao P., Gregori G., Yang T.-Y., Nazeeruddin M. K., Maier J. M. Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53, N 12. P. 3151—3157. DOI: 10.1002/anie.201309361
77. Salim T., Sun S., Abe Y., Krishna A., Grinsdebe A. C., Lam Y. M. Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 3, N 17. P. 8943—8969. DOI: 10.1039/C4TA05226a
78. Kumar M. H., Yantara N., Dharani S., Graetzel M., Mhaisalkar S., Boix P. P., Mathews N. Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 11089—11091. DOI: 10.1039/C3CC46534A
79. Liu D., Kelly T. L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques // *Nature Photonics.* 2014. V. 8. P. 133—138. DOI: 10.1038/nphoton.2013.342
80. Graetzel M., Janssen R. A. J., Mitzi D. B., Sargent E. H. Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics // *Nature.* 2012. V. 488. P. 304—312. DOI: 10.1038/nature11476
81. Krebs F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2009. V. 93, N 4. P. 394—412. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.10.004
82. Barkhouse D. A. R., Gunawan O., Gotmen T., Todorov T. K., Mitzi D. B. Device characteristics of a 10.1 % hydrazine-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  solar cell // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2012. V. 20, N 1. P. 6—11. DOI: 10.1002/ppv.1160
83. Todorov T. K., Gunawan O., Gokmen T., Mitzi D. B. Solution-processed  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$  absorber yielding a 15.2 % efficient solar cell // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2013. V. 21, N 1. P. 82—87. DOI: 10.1002/ppv.1253
84. Kim H.-B., Choi H., Jeong J., Kim S., Walker B., Song S., Kim J. Y. Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells // *Nanoscale.* 2014. V. 6. P. 6679—6683. DOI: 10.1039/C4NR00130C
85. Xiao M., Huang F., Huang W., Dkhissi Y., Zhu Y., Etheridge J., Gray-Weale A., Bach U., Cheng Y.-B., Spiccia L. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 9898—9903. DOI: 10.1002/anie.201405334
86. Huang F., Dkhissi Y., Huang W., Xiao M., Benesperi I., Rubanov S., Zhu Y., Lin X., Jiang L., Zhou Y., Gray-Weale A., Etheridge J., McNeill C. R., Caruso R. A., Bach U., Spiccia L., Cheng Y.-B. Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells // *Nano Energy.* 2014. V. 10. P. 10—18. DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.08.015
87. Yin W.-J., Yang J.-H., Kang J., Yanb Y., Wei S.-H. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review // *A Theoretical Review. J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3, N 17. P. 8926—8942. DOI: 10.1039/c4ta05033a
88. Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Unusual defect physics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cell absorber // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104, N 6. P. 063903. DOI: 10.1063/1.4864778
89. Li G., Yao Y., Yang H., Shrotriya V., Yang G., Yang Y. «Solvent annealing» effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17, N 10. P. 1636—1644. DOI: 10.1002/adfm.200600624



90. Xiao Z., Dong Q., Bi C., Shao Y., Yuan Y., Huang J. Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement // *Adv. Mater.* 2014. V. 26, N 37. P. 6503—6509. DOI: 10.1002/adma.201401685
91. Di Giacomo F., Razza S., Matteocci F., D'Epifanio A., Licocchia S., Brown T. M., Di Carlo A. High efficiency  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite solar cells with poly(3-hexylthiophene) hole transport layer // *J. Power Sources*. 2014. V. 251. P. 152—156. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.053
92. Williams S. T., Zuo F., Chueh C.-C., Liao C.-Y., Liang P.-W., Jen A. K.-Y. Role of chloride in the morphological evolution of organo-lead halide perovskite thin films // *ACS Nano*. 2014. V. 8, N 10. P. 10640—10654. DOI: 10.1021/nn5041922
93. Du M. H. Efficient carrier transport in halide perovskites: theoretical perspectives // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 9091—9098. DOI: 10.1039/C4TA01198H
94. Mosconi E., Ronca E., De Angelis F. First-Principles Investigation of the  $\text{TiO}_2$ /Organohalide Perovskites Interface: The Role of Interfacial Chlorine // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 2619—2625. DOI: 10.1021/jz501127k
95. Seo J., Park S., Kim Y. Ch., Jeon N. J., Noh J. H., Yoon S. C., Seok S. I. Benefits of Very Thin PCBM and LiF Layer for Solution-Processed P-I-N Perovskite Solar Cells // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7, N 8. P. 2642—2646. DOI: 10.1039/C4EE01216J
96. Gale J. D., Rohl A. L. The General Utility Lattice Program (GULP) // *Mol. Simul.* 2003. V. 29. P. 291—341. DOI: 10.1080/0892702031000104887
97. Scanlon D. O., Dunnill Ch. W., Buckeridge J., Shevlin S. A., Logsdail A. J., Woodley S. M., Catlow C. R. A., Powell M. J., Palgrave R. G., Parkin I. P., Watson G. W., Keal Th. W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A. A. Band alignment of rutile and anatase  $\text{TiO}_2$  // *Nature Mater.* 2013. V. 12. P. 798—801. DOI: 10.1038/nmat3697
98. Walsh A., Butler K. T. Prediction of Electron Energies in Metal Oxides // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. P. 364—372. DOI: 10.1021/ar400115x
99. Brivio R., Walker A. B., Walsh A. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles // *APL Mater.* 2013. V. 1, N 4. P. 042111. DOI: 10.1063/1.4824147
100. Brivio F., Butler K. T., Walsh A., van Schilfgaarde M. Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2014. V. 89. P. 155204. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.155204
101. Bordello I., Cantele G., Ninno D. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 235214. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.235214
102. Yin W. J., Wu Y. L., Wei S. H., Noun R., Al-Jassim M. M., Yan Y. F. Engineering grain boundaries in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  for better cell performance: a first-principle study // *Adv. Energy Mater.* 2014. V. 4. P. 1300712. DOI: 10.1002/aenm.201300712
103. Mosconi E., Amat A., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M., De Angelis F. First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications // *Phys. Chem. C*. 2013. V. 117, N 27. P. 13902—13913. DOI: 10.1021/jp4048659
104. Colella S., Mosconi E., Fedeli P., Listorti A., Gazza F., Orlandi F., Ferro P., Besagni T., Rizzo A., Calestani G., Gigli G., De Angelis F., Mosca R.  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 4613—4618. DOI: 10.1021/cm402919x
105. Roiati V., Mosconi E., Listorti A., Colella S., Gigli G., De Angelis F. Stark Effect in Perovskite/ $\text{TiO}_2$  Solar Cells: Evidence of Local Interfacial Order // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 2168—2174. DOI: 10.1021/nl500544c
106. Quarti C., Grancini G., Mosconi E., Bruno P., Ball J. M., Lee M. M., Snaith H. J., Petrozza A., De Angelis F. The Raman Spectrum of the  $\text{H}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Hybrid Perovskite: Interplay of Theory and Experiment // *Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 279—284. DOI: 10.1021/jz402589q
107. Umari P., Mosconi E., De Angelis F. Relativistic GW calculations on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskites for solar cell applications // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 4467. DOI: 10.1038/srep04467
108. De Angelis F. Modeling materials and processes in hybrid/organic photovoltaics: from dye-sensitized to perovskite solar cells // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47, N 11. P. 3349—3360. DOI: 10.1021/ar500089n
109. Amat A., Mosconi E., Ronca E., Quarti C., Umari P., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., De Angelis F. Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: Interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 3608—3616. DOI: 10.1021/nl5012992
110. Gottesman R., Haltzi E., Gouda L., Tirosh S., Bouhadana Y., Zaban A., Mosconi E., De Angelis F. Extremely Slow Photoconductivity Response of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskites Suggesting Structural Changes under Working Conditions // *Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 2662—2669. DOI: 10.1021/jz501373f
111. Even J., Pedesseau L., Katan C. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites // *Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 11566—11572. DOI: 10.1021/jp503337a
112. Even J., Pedesseau L., Jancu J.-M., Katan C. Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications // *Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. P. 2999—3005. DOI: 10.1021/jz401532q
113. Even J., Pedesseau L., Jancu J.-M., Katan C. DFT and  $k \cdot p$  modelling of the phase transitions of lead and tin halide perovskites for photovoltaic cells // *Phys. Status Solidi RRL*. 2014. V. 8, N 1. P. 31—35. DOI: 10.1002/pssr.201308183
114. Even J., Pedesseau L., Katan C. Understanding Quantum Confinement of Charge Carriers in Layered 2D Hybrid Perovskites // *ChemPhysChem*. 2014. V. 15, N 17. P. 3733—3741. DOI: 10.1002/cphc.201402428
115. Even J., Pedesseau L., Tea E., Almosni S., Rolland A., Robert C., Jancu J.-M., Cornet C., Katan C., Guillemales J.-F., Durand O. Density Functional Theory Simulations of Semiconductors for Photovoltaic Applications: Hybrid Organic-Inorganic Perovskites and III/V Heterostructures // *Int. J. Photoenergy*. 2014. V. 2014. P. 649408. DOI: 10.1155/2014/649408
116. Ball J. M., Lee M. M., Hey A., Snaith H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6, N 13. P. 1739—1743. DOI: 10.1039/C3EE40810H
117. Baumann A., Tvingstedt K., Heiber M. C., Vath S., Mombona C., Bolink H. J., Dyakonov V. Persistent photovoltage in methylammonium lead iodide perovskite solar cells // *APL Mater.* 2014. V. 2, N 8. P. 081501. DOI: 10.1063/1.4885255
118. Оксенгендлер Б. Л., Марасулов М. В., Ашуров Н. Р. Рекомбинационная динамика в солнечных элементах на основе перовскита ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) $\text{PbI}_3$  // Международная конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы физики». Ташкент: ФТИ АНРУз, 2015. С. 101—103.
119. Onsager L. Initial Recombination of Ions // *Phys. Rev.* 1938. V. 54, N 8. P. 554—557. DOI: 10.1103/PhysRev.54.554
120. Hummel A., Schmidt W. F. Ionization of dielectric liquids by high-energy radiation studied by means of electrical conductivity methods // *Rad. Res. Rev.* 1974. V. 5. P. 199—300.
121. Thomson J. J. Recombination of gaseous ions, the chemical combination of gases, and monomolecular reactions // *Phil. Mag. Ser. 6*. 1924. V. 47, N 278. P. 337—378. DOI: 10.1080/14786442408634372
122. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. Москва, Наука, 1977.
123. Resta R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach // *Rev. Mod. Phys.* 1994. V. 66, N 3. P. 899—915. DOI: 10.1103/RevModPhys.66.899
124. King-Smith R. D., Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47, N 3. P. 1651—1654. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.1651
125. Dall'Olio S., Dovesi R., Resta R. Spontaneous polarization as a Berry phase of the Hartree-Fock wave function: The case of  $\text{KNO}_3$  // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 56, N 16. P. 10105—10114. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.10105
126. Grinberg I., West D. V., Torres M., Gou G., Stein D. M., Wu L., Chen G., Gallo E. M., Akbashev A. R., Davies P. K., Spanier J. E., Rappe A. M. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials // *Nature*. 2013. V. 503. P. 509—512. DOI: 10.1038/nature12622
127. Zhang S. B., Wei S.-H., Zunger A., Katayama-Yoshida H. Defect physics of the  $\text{CuInSe}_2$  chalcopyrite semiconductor // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57. P. 9642. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.9642
128. Persson C., Zunger A. Anomalous grain boundary physics in polycrystalline  $\text{CuInSe}_2$ : the existence of a hole barrier // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 266401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.266401

129. Zhao Y., Zhu K. Optical bleaching of perovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ )  $\text{PbI}_3$  through room-temperature phase transformation induced by ammonia // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 1605—1607. DOI: 10.1039/C3CC48522F
130. Agmon N. The Grotthuss mechanism // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 244, N 5–6. P. 456—462. DOI: 10.1016/0009-2614(95)00905-J
131. Schoonman J. Organic–inorganic lead halide perovskite solar cell materials: A possible stability problem // *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 619. P. 193—195. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.11.063
132. Oksengendler B. L., Ismailova O. B., Marasulov M. B., Urolov Z. On the degradation mechanism of functioning solar cells based on organic–inorganic perovskites // *Appl. Solar Energy*. 2014. V. 50, N 4. P. 255—259. DOI: 10.3103/S0003701X14040100
133. Snaith H. J., Abate A., Ball J. M., Eperon G. E., Leijtens T., Noel N. K., Stranks S. D., Wang J. T.–W., Wojciechowski K., Zhang W. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells // *Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 1511—1515. DOI: 10.1021/jz500113x
134. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966. 478 с.
135. Piprek J. *Semiconductor Optoelectronic Devices. Introduction to Physics and Simulations*. Amsterdam: Academic Press, 2003.
136. Alturaif H. A., AlOthman Z. A., Shapter J. G., Wabaidur S. M. Use of carbon nanotubes (CNTs) with polymers in solar cells // *Molecules*. 2014. V. 19, N 11. P. 17329—17344. DOI: 10.3390/molecules191117329
137. Tan K. W., Moore D. T., Saliba M., Sai H., Estroff L. A., Hanrath T., Snaith H. J., Wiesner U. Thermally induced structural evolution and performance of mesoporous block copolymer–directed alumina perovskite solar cells // *ACS Nano*. 2014. V. 8, N 5. P. 4730—4739. DOI: 10.1021/nn500526t
138. Ulbricht R., Lee S. B., Jiang X., Inoue K., Zhang M., Fang Sh., Baughman R. H., Zakhidov A. A. Transparent carbon nanotube sheets as 3–D charge collectors in organic solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007. V. 91, N 5. P. 416—419. DOI: 10.1016/j.solmat.2006.10.002
139. Cook A. B., Yuen J. D., Micheli J. W., Nasibulin A. G., Zakhidov A. Ambient method for the production of an ionically gated carbon nanotube common cathode in tandem organic solar cells // *J. Vis. Exp.* 2014. V. 93. P. e52380. DOI: 10.3791/52380

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2017, vol. 20, no. 3, pp. 153—193. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-3-153-193

## Current state and perspectives for organo–halide perovskite solar cells: Crystal structures and thin film formation, morphology, processing, degradation, stability improvement by carbon nanotubes

N. Ashurov<sup>1</sup>, B. L. Oksengendler<sup>1</sup>, S. E. Maksimov<sup>1</sup>, S. Rashiodva<sup>1</sup>, A. R. Ishteev<sup>2</sup>, D. S. Saranin<sup>2</sup>,  
I. N. Burmistrov<sup>2</sup>, D. V. Kuznetsov<sup>2</sup>, A. A. Zakhisov<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> *Science Centre of Chemistry and Physics of Polymers, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,  
7b A. Kadyri Str., Tashkent 100128, Uzbekistan*

<sup>2</sup> *Energy Efficiency Center, National University of Science and Technology MISiS,  
4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia*

<sup>3</sup> *Department of Physics, University of Texas at Dallas,  
800 West Campbell Road, Richardson, Texas 75080–3021, USA*

**Abstract.** The fundamental problems of the modern state of the studies of organic–inorganic organo–halide perovskites (OHP) as basis for high efficiency thin film solar cells are discussed. Perovskite varieties and background properties are introduced. The chronology of development of the studies in this direction has been presented — structural aspects of these OHP perovskites, from early 2D to recent 3D  $\text{MAPbI}_3$  perovskites and important technological aspects of smooth thin film structure creation by various techniques, such as solvent engineering, spin– and dip–coating, vacuum deposition, cation exchange approach, nanoimprinting (particularly, a many–sided role of polymers). The most important theoretical problems such as electronic structure of lattice, impurity and defect states in pure and mixed perovskites, suppressed electron–hole recombination, extra–long lifetimes, and diffusion lengths are analyzed. Degradation effects associated with moisture and photo irradiation, as well as degradation of metallic electrodes to OHP solar cells have been considered. The application of carbon nanostructures: carbon nanotubes (CNT) and graphene as stable semitransparent charge collectors to OHP perovskites is demonstrated on the example of original results of authors.

**Keywords:** perovskite, solar cell, photovoltaic, organic photovoltaic, stability, thin film, carbon, carbon nanotubes, graphene, polymer, nanoimprint

### References

1. Mitzi D. B. Solution–processed inorganic semiconductors. *J. Mater. Chem.*, 2004, vol. 14, pp. 2355—2365. DOI: 10.1039/B403482A
2. Mitzi D. B., Chondroudis K., Kagan C. R. Organic–inorganic electronics. *J. Res. Dev.*, 2001, vol. 45, no. 1, pp. 29—45. DOI: 10.1147/rd.451.0029
3. Mitzi D. B., Wang S., Feild C. A., Chess C. A., Guloy A. M. Containing (110)–oriented perovskite sheets. *Science*, 1995, vol. 267, pp. 1473—1476. DOI: 10.1126/science.267.5203.1473
4. Mitzi D. B. Synthesis, structure, and properties of organic–inorganic perovskites and related materials. *Progress in Inorganic Chemistry*, 2007, vol. 48, pp. 1—121. DOI: 10.1002/9780470166499.ch1

### Information about authors:

**Nigmat Ashurov<sup>1</sup>, Boris L. Oksengendler<sup>1</sup>, Sergry E. Maksimov<sup>1</sup>, Sayyora Rashiodva<sup>1</sup>, Artur R. Ishteev<sup>2</sup>:** (arturishteev@misis.ru);  
**Danila S. Saranin<sup>2</sup>, Igor N. Burmistrov<sup>2</sup>, Denis V. Kuznetsov<sup>2</sup>, Anvar A. Zakhisov<sup>2,3</sup>**

§ Corresponding author

5. Kagan C. R., Mitzi D. B., Dimitrakopoulos C. D. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors. *Science*, 1999, vol. 286, pp. 945—947. DOI: 10.1126/science.286.5441.945
6. Stoumpos C. C., Mallinkas C. D., Kanatzidis M. G. Semi-conducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.*, 2013, vol. 52, no. 15, pp. 9019—9038. DOI: 10.1021/ic401215x
7. Kojima A., Ikogami M., Teshima K., Miyasaka T. Highly luminescent lead bromide perovskite nanoparticles synthesized with porous alumina media. *Chem. Lett.*, 2012, vol. 41, no. 4, pp. 397—399. DOI: 10.1246/cl.2012.397
8. Kojima A., Teshima K., Miyasaka T., Shirai Y. Novel photo-electrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds. In: *Proc. 210th ECS Meeting*, 2006, p. 397.
9. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, no. 17, pp. 6050—6051. DOI: 10.1021/ja809598r
10. Im J. H., Lee C. R., Park J. W., Park N. G. 6.5 % efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, pp. 4088—4093. DOI: 10.1039/C1NR10867K
11. Robel I., Subramanian V., Kuno M., Kamat P. V. Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic TiO<sub>2</sub> Films. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, pp. 2385—2393. DOI: 10.1021/ja056494n
12. Sambur J. B., Novet T., Parkinson B. A. Multiple Exciton Collection in a Sensitized Photovoltaic System. *Science*, 2010, vol. 330, pp. 63—66. DOI: 10.1126/science.1191462
13. Zaban A., Micić O. I., Gregg B. A., Nozik A. J. Photosensitization of Nanoporous TiO<sub>2</sub> Electrodes with InP Quantum Dots. *Langmuir*, 1998, vol. 14, pp. 3153—3156. DOI: 10.1021/la9713863
14. Yu P., Zhu K., Norman A. G., Ferrere S., Frank A. J., Nozik A. J. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells Sensitized with InAs Quantum Dots. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 25451—25454. DOI: 10.1021/jp064817b
15. Moon S. J., Itzhaik Y., Yum J.-H., Zakeeruddin S. M., Hodes G., Grätzel M. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Based Mesoscopic Solar Cell using an Organic Hole Conductor. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, vol. 1, pp. 1524—1527. DOI: 10.1021/jz100308
16. Kim H.-S., Lee C.-R., Im J.-H., Lee K.-B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Yum J.-H., Moser J. E., Grätzel M., Park N.-G. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9 %. *Sci. Rep.*, 2012, vol. 2, p. 591. DOI: 10.1038/srep00591
17. Etgar L., Gao P., Xue Z., Peng Q., Chandirun A. K., Liu B., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, no. 42, pp. 17396—17399. DOI: 10.1021/ja307789s
18. Lee M. M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T. N., Snaith H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 2012, vol. 338, pp. 643—647. DOI: 10.1126/science.1228604
19. Stranks S., Eperon G. E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M. J. P., Leytens T., Herz L., Petrozza A., Snaith H. J. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 2013, vol. 342, pp. 341—343. DOI: 10.1126/science.1243982
20. Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Baker K. H., Gao P., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, vol. 499, pp. 316—319. DOI: 10.1038/nature12340
21. Burschka J. High performance solid-state mesoscopic solar cells. Ph.D. Thesis. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse, 2013, 145 p.
22. Liu M., Johnston M. B., Snaith H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, vol. 501, pp. 395—398. DOI: 10.1038/nature12509
23. Qi Chen, Huanping Zhou, Ziruo Hong, Song Luo, Hsin-Sheng Duan, Hsin-Hua Wang, Yongsheng Liu, Gang Li, Yang Yang. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 2, pp. 622—625. DOI: 10.1021/ja411509g
24. Zhao Y., Zhu K. Three-step sequential solution deposition of PbI<sub>2</sub>-free CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 17, pp. 9086—9091. DOI: 10.1039/C4TA05384B
25. Wang J. T. W., Ball J. M., Barea E. M., Abate A., Alexander-Webber J. A., Huang J., Saliba M., Mora-Sero I., Biqueret J., Snaith H. J., Nicholas K. J. Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO<sub>2</sub>Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, no. 2, pp. 724—730. DOI: 10.1021/nl403997a
26. Wojciechowski K., Saliba M., Leijtens T., Abate A., Snaith H. J. Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, no. 3, pp. 1142—1147. DOI: 10.1039/C3EE43707H
27. Seungchan Ryu, Jun Hong Noh, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Woon Seok Yang, Jangwon Seo, Sang Il Seok. Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 2614—2618. DOI: 10.1039/C4EE00762J
28. Jeon N. J., Noh J. H., Kim Y. C., Yang W. S., Ryu S., Seok S. I. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Mater.*, 2014, vol. 13, pp. 897—903. DOI: 10.1038/nmat4014
29. Jeon N. J., Lee H. G., Kim Y. C., Seo J., Noh J. H., Lee J., Seok S. I. o-Methoxy substituents in spiro-OMeTAD for efficient inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 22, pp. 7837—7840. DOI: 10.1021/ja502824c
30. Zhou H., Chen Q., Li G., Luo S., Song T. B., Duan H. S., Hong Z., You J., Liu Y., Yang Y. Photovoltaics. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, vol. 345, no. 6196, pp. 542—546. DOI: 10.1126/science.1254050
31. Snaith H. J. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, no. 21, pp. 3623—3630. DOI: 10.1021/jz4020162
32. Leo K. Perovskite photovoltaics: Signs of stability. *Nature Nanotechnology*, 2015, vol. 10, pp. 574—575. DOI: 10.1038/nnano.2015.139
33. Frost J. M., Butler K. T., Brivio F., Hendon Ch. H., van Schilfgaarde M., Walsh A. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, no. 5, pp. 2584—2590. DOI: 10.1021/nl500390f
34. Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance. *Advanced Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 4653—4658. DOI: 10.1002/adma.201306281
35. Lee B., Chen Y., Fu D., Yi H. T., Czelen K., Najafov H., Podzorov V. Trap healing and ultralow-noise Hall effect at the surface of organic semiconductors. *Nature Mater.*, 2013, vol. 12, pp. 1125—1129. DOI: 10.1038/nmat3781
36. Chen Y., Yi H. T., Wu X., Haroldson R., Gartstein Y. N., Rodionov Y. I., Tikhonov K. S., Zakhidov A., Zhu X.-Y., Podzorov V. Extended carrier lifetimes and diffusion in hybrid perovskites revealed by Hall effect and photoconductivity measurements. *Nature Communications*, 2016, vol. 7, p. 12253. DOI: 10.1038/ncomms12253
37. Wang H., Valkunas L., Cao T., Whittaker-Brooks L., Fleming G. R. Coulomb Screening and Coherent Phonon in Methylammonium Lead Iodide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, vol. 7, no. 16, pp. 3284—3289. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01425
38. Wehrenfennig C., Eperon G. E., Johnston M. B., Snaith H. J., Herz L. M. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 1584—1589. DOI: 10.1002/adma.201305172
39. Pivrikas A., Neugebauer H., Sariciftci N. S. Charge Carrier Lifetime and Recombination in Bulk Heterojunction Solar Cells. *IEEE J. of Selected topics in Quantum Electron.*, 2010, vol. 16, no. 6, pp. 1746—1758. DOI: 10.1109/JSTQE.2010.2044978
40. Welles H. L. Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. Sheffield Scientific School, New Haven, Conn., 1893. DOI: 10.1002/zaac.18930030124
41. Weber D. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBr<sub>3-x</sub> (x = 0–3), a Sn(II)-System with the Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1978, vol. 33, no. 8, pp. 862—865. DOI: 10.1515/znB-1978-0809
42. Weber D. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, a Pb(II)-System with the Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1978, vol. 33, no. 12, pp. 1443—1445. DOI: 10.1515/znB-1978-1214
43. Mitzi D. B., Feild C. A., Harrison W. T. A., Guloy A. M. Conducting Tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature*, 1994, vol. 369, pp. 467—469. DOI: 10.1038/369467a0
44. Mitzi D. B. Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, pp. 1—12. DOI: 10.1039/B007070J



45. Cheng Z., Lin J. Layered organic-inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, vol. 12, pp. 2646—2662. DOI: 10.1039/C001929A
46. Li Y. Y., Lin C. K., Zheng G. L., Cheng Z. Y., You H., Wang W. D., Lin J. Novel <110>-Oriented Organic-Inorganic Perovskite Compound Stabilized by N-(3-Aminopropyl)imidazole with Improved Optical Properties. *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, pp. 3463—3469. DOI: 10.1021/cm060714u
47. Li Y. Y., Zheng G. L., Lin J. Synthesis, Structure, and Optical Properties of a Contorted <110>-Oriented Layered Hybrid Perovskite:  $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{SN}_3\text{PbBr}_4$ . *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 10, pp. 1689—1692. DOI: 10.1002/ejic.200700927
48. Zaleski J., Pietraszko A. Structure at 200 and 298 K and X-ray investigations of the phase transition at 242 K of  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (DMACA). *Acta Crystallogr.*, 1996, vol. B52, pp. 287—295. DOI: 10.1107/S0108768195010615
49. Burmistrov I. N., Kuznetsov D. V., Yudin A. G., Muratov D. S., Milyaeva S. I., Kostitsyn M. A., Gorshenkov M. V. Analysis of the effect of preparation conditions for potassium polytitanates on their morphological properties. *Refract. Ind. Ceram.*, 2012, vol. 52, no. 6, pp. 393—397. DOI: 10.1007/s11448-012-9437-y
50. Fedorov F. S., Varezchnikov A. S., Kiselev I., Kolesnichenko V. V., Burmistrov I. N., Sommer M., Fuchs D., Kübel C., Gorokhovskiy A. V., Sysoev V. V. Potassium Polytitantegase-sensor study by Impedance Spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 2015, vol. 897, pp. 81—86. DOI: 10.1016/j.aca.2015.09.029
51. Xiaoyan Gan, Ou Wang, Keyong Liu, Xiangjun Du, Liling Guo, Hanxing Liu. 2D homologous organic-inorganic hybrids as light-absorbers for planar and nanorod-based perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, vol. 162, pp. 93—102. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.12.047
52. Saparov B., Hong F., Sun J. P., Duan H. S., Meng W., Cameron S., Hill I. G., Yan Y., Mitzi D. B. Thin-film preparation and characterization of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ : a lead-free layered perovskite semiconductor. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 5622—5632. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01989
53. Cao D. H., Stoumpos C. C., Farha O. K., Hupp J. T., Kanatzidis M. G. 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, no. 24, pp. 7843—7850. DOI: 10.1021/jacs.5b03796
54. Cortecchia D., Dewi H. A., Yin J., Bruno A., Chen S., Baikie T., Boix P. P., Grätzel M., Mhaisalkar S., Soci C. Lead-free  $\text{MA}_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$  hybrid perovskites. *Inorg. Chem.*, 2016, vol. 55, pp. 1044—1052. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01896
55. Yao K., Wang X., Xu Y., Li F., Zhou L. Multilayered perovskite materials based on polymeric-ammonium cations for stable large-area solar cell. *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, no. 9, pp. 3131—3138. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00711
56. Xiao Z., Meng W., Saparov B., Duan H. S., Wang C., Feng C., Liao W. Q., Ke W., Zhao D., Wang J. Photovoltaic properties of two-dimensional  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$  perovskite: a combined experimental and density-functional theory study. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, vol. 7, no. 7, pp. 1213—1218. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b00248
57. Smith I. C., Hoke E. T., Solis-Ibarra D., McGehee M. D., Karunadasa H. I. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angew. Chemie*, 2014, vol. 126, no. 42, pp. 11414—11417. DOI: 10.1002/ange.201406466
58. Shuping Pang, Hao Hu, Jiliang Zhang, Siliu Lv, Yaming Yu, Feng Wei, Tianshi Qin, Hongxia Xu, Zhihong Liu, Guanglei Cui.  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$ : An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 3, pp. 1485—1491. DOI: 10.1021/cm404006p
59. Bednorz J. G., Müller K. A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B. Condens. Matter.*, 1986, vol. 64, pp. 189—193. DOI: 10.1007/BF01303701
60. Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 2014, vol. 8, pp. 506—514. DOI: 10.1038/nphoton.2014.134
61. Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 1926, vol. 14, no. 21, pp. 477—485. DOI: 10.1007/BF01507527
62. Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S. S., Lam Y. M., Grätzel M., Mhaisalkar S., Sum T. C. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . *Science*, 2013, vol. 342, pp. 344—347. DOI: 10.1126/science.1243167
63. Sun S., Salim T., Mathews N., Duchamp M., Boothroyd C., Xing G., Sum T. C., Lam Y. M. The origin of high efficiency in low-temperature-resolution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 399—407. DOI: 10.1039/C3EE43161D
64. Tanaka K., Takahashi T., Kondo T., Umeda K., Ema K., Umebayashi T., Asai K., Uchida K., Miura N. Bandgap and exciton binding energies in lead-iodide-based natural quantum-well crystals. Part I. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 44, pp. 5923—5932. DOI: 10.1143/JJAP/44/5923
65. Tanaka K., Takahashi T., Ban T., Kando T., Uchida K., Miura N. Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . *Solid State Communications*, 2003, vol. 127, no. 9—10, pp. 619—623. DOI: 10.1016/S0038-1098(03)00566-0
66. Qianqian Lin, Ardalan Armin, Ravi Chandra Raju Nagar, Paul L. Burn, Paul Meredith. Electro-optics of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 2015, vol. 9, pp. 106—112. DOI: 10.1038/nphoton.2014.284
67. Kim H.-S., Mora-Sero I., Gonzales-Pedro V., Fabregat-Santiago F., Juarez-Perez E. J., Park N.-G., Bisquert J. Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells. *Nat. Commun.*, 2013, vol. 4, p. 2242. DOI: 10.1038/ncomms3242
68. Tilchin J., Dirin D. N., Maikov G. I., Sashchiuk A., Kovalenko M. V., Lifshitz E. Hydrogen-like Wannier-Mott excitons in single crystal of methylammonium lead bromide perovskite. *ACS Nano*, 2016, vol. 10, no. 6, pp. 6363—6371. DOI: 10.1021/acsnano.6b02734
69. Kutes Y., Ye L., Zhou Yu., Pang Sh., Huey B. D., Padture N. P. Direct Observation of Ferroelectric Domains in Solution-Processed  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Thin Films. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, vol. 5, no. 19, pp. 3335—3339. DOI: 10.1021/jz501697b
70. D'Innocenzo N., Grancini G., Alcocer M. J. P., Kandada A. R. S., Stranks S. D., Lee M. M., Launzani G., Snaith H. S., Petrozza A. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nature Communications*, 2014, vol. 5, p. 3586. DOI: 10.1038/ncomms4586
71. Niu G., Guo X., Wang L. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 17, pp. 8970—8980. DOI: 10.1039/C4TA04994B
72. Roiland C., Trippe-Allard G., Jemli K., Alonso B., Ameline J.-C., Gautier R., Bataille T., Le Polles L., Deleporte E., Even J., Katan C. Multinuclear NMR as a tool for studying local order and dynamics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) hybrid perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, pp. 27133—27142. DOI: 10.1039/C6CP02947G
73. Yu H., Wang F., Xie F., Li W., Chen J., Zhao N. The role of chlorine in the formation process of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, pp. 7102—7108. DOI: 10.1002/adfm.201401872
74. Koh T. M., Fu K., Fang Y., Chen S., Sum T. C., Mathews N., Mhaisalkar S. G., Boix P. P., Baikie T. Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 118, pp. 16458—16462. DOI: 10.1021/jp411112k
75. Eperon G. E., Stranks S. D., Menelaou C., Johnston M. B., Herz L. M., Snaith H. J. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 982—988. DOI: 10.1039/C3EE43822H
76. Pellet N., Gao P., Gregori G., Yang T.-Y., Nazeeruddin M. K., Maier J., Grätzel M. Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol. 53, no. 12, pp. 3151—3157. DOI: 10.1002/anie.201309361
77. Salim T., Sun S., Abe Y., Krishna A., Grinsdebe A. C., Lam Y. M. Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 3, no. 17, pp. 8943—8969. DOI: 10.1039/C4TA05226a
78. Kumar M. H., Yantara N., Dharani S., Graetzel M., Mhaisalkar S., Boix P. P., Mathews N. Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells. *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, pp. 11089—11091. DOI: 10.1039/C3CC46534A
79. Liu D., Kelly T. L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nature Photonics*, 2014, vol. 8, pp. 133—138. DOI: 10.1038/nphoton.2013.342
80. Graetzel M., Janssen R. A. J., Mitzi D. B., Sargent E. H. Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics. *Nature*, 2012, vol. 488, pp. 304—312. DOI: 10.1038/nature11476
81. Krebs F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy*

*Mater. Sol. Cells.*, 2009, vol. 93, no. 4, pp. 394—412. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.10.004

82. Barkhouse D. A. R., Gunawan O., Gotmen T., Todorov T. K., Mitzi D. B. Device characteristics of a 10.1 % hydrazine-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  solar cell. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2012, vol. 20, no. 1, pp. 6—11. DOI: 10.1002/pip.1160

83. Todorov T. K., Gunawan O., Gokmen T., Mitzi D. B. Solution-processed  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$  absorber yielding a 15.2 % efficient solar cell. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2013, vol. 21, no. 1, pp. 82—87. DOI: 10.1002/pip.1253

84. Kim H.-B., Choi H., Jeong J., Kim S., Walker B., Song S., Kim J. Y. Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, pp. 6679—6683. DOI: 10.1039/C4NR00130C

85. Xiao M., Huang F., Huang W., Dkhissi Y., Zhu Y., Etheridge J., Gray-Weale A., Bach U., Cheng Y.-B., Spiccia L. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, vol. 53, pp. 9898—9903. DOI: 10.1002/anie.201405334

86. Huang F., Dkhissi Y., Huang W., Xiao M., Benesperi I., Rubanov S., Zhu Y., Lin X., Jiang L., Zhou Y., Gray-Weale A., Etheridge J., McNeill C. R., Caruso R. A., Bach U., Spiccia L., Cheng Y.-B. Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells. *Nano Energy*, 2014, vol. 10, pp. 10—18. DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.08.015

87. Yin W.-J., Yang J.-H., Kang J., Yanb Y., Wei S.-H. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review. A Theoretical Review. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 17, pp. 8926—8942. DOI: 10.1039/c4ta05033a

88. Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Unusual defect physics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cell absorber. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, no. 6, p. 063903. DOI: 10.1063/1.4864778

89. Li G., Yao Y., Yang H., Shrotriya V., Yang G., Yang Y. «Solvent annealing» effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, vol. 17, no. 10, pp. 1636—1644. DOI: 10.1002/adfm.200600624

90. Xiao Z., Dong Q., Bi C., Shao Y., Yuan Y., Huang J. Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 37, pp. 6503—6509. DOI: 10.1002/adma.201401685

91. Di Giacomo F., Razza S., Matteocci F., D'Epifanio A., Licocchia S., Brown T. M., Di Carlo A. High efficiency  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite solar cells with poly(3-hexylthiophene) hole transport layer. *J. Power Sources*, 2014, vol. 251, pp. 152—156. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.053

92. Williams S. T., Zuo F., Chueh C.-C., Liao C.-Y., Liang P.-W., Jen A. K.-Y. Role of chloride in the morphological evolution of organo-lead halide perovskite thin films. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, no. 10, pp. 10640—10654. DOI: 10.1021/nn5041922

93. Du M. H. Efficient carrier transport in halide perovskites: theoretical perspectives. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 9091—9098. DOI: 10.1039/C4TA01198H

94. Mosconi E., Ronca E., De Angelis F. First-Principles Investigation of the  $\text{TiO}_2$ /Organohalide Perovskites Interface: The Role of Interfacial Chlorine. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, vol. 5, pp. 2619—2625. DOI: 10.1021/jz501127k

95. Seo J., Park S., Kim Y. Ch., Jeon N. J., Noh J. H., Yoon S. C., Seok S. I. Benefits of Very Thin PCBM and LiF Layer for Solution-Processed P-I-N Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, no. 8, pp. 2642—2646. DOI: 10.1039/C4EE01216J

96. Gale J. D., Rohl A. L. The General Utility Lattice Program (GULP). *Mol. Simul.*, 2003, vol. 29, pp. 291—341. DOI: 10.1080/0892702031000104887

97. Scanlon D. O., Dunnill Ch. W., Buckeridge J., Shevlin S. A., Logsdail A. J., Woodley S. M., Catlow C. R. A., Powell M. J., Palgrave R. G., Parkin I. P., Watson G. W., Keal Th. W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A. A. Band alignment of rutile and anatase  $\text{TiO}_2$ . *Nature Mater.*, 2013, vol. 12, pp. 798—801. DOI: 10.1038/nmat3697

98. Walsh A., Butler K. T. Prediction of Electron Energies in Metal Oxides. *Acc. Chem. Res.*, 2014, vol. 47, pp. 364—372. DOI: 10.1021/ar400115x

99. Brivio R., Walker A. B., Walsh A. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles. *APL Mater.*, 2013, vol. 1, no. 4, p. 042111. DOI: 10.1063/1.4824147

100. Brivio F., Butler K. T., Walsh A., van Schilfgaarde M. Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2014, vol. 89, p. 155204. DOI:10.1103/PhysRevB.89.155204

101. Bordello I., Cantele G., Ninno D. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides. *Phys. Rev. B*, 2008, vol. 77, p. 235214. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.235214

102. Yin W. J., Wu Y. L., Wei S. H., Noun R., Al-Jassim M. M., Yan Y. F. Engineering grain boundaries in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  for better cell performance: a first-principle study. *Adv. Energy Mater.*, 2014, vol. 4, p. 1300712. DOI: 10.1002/aenm.201300712

103. Mosconi E., Amat A., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M., De Angelis F. First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications. *Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, no. 27, pp. 13902—13913. DOI: 10.1021/jp4048659

104. Colella S., Mosconi E., Fedeli P., Listorti A., Gazzia F., Orlandi F., Ferro P., Besagni T., Rizzo A., Calestani G., Gigli G., De Angelis F., Mosca R.  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, pp. 4613—4618. DOI: 10.1021/cm402919x

105. Roiati V., Mosconi E., Listorti A., Colella S., Gigli G., De Angelis F. Stark Effect in Perovskite/ $\text{TiO}_2$  Solar Cells: Evidence of Local Interfacial Order. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 2168—2174. DOI: 10.1021/nl500544c

106. Quarti C., Grancini G., Mosconi E., Bruno P., Ball J. M., Lee M. M., Snaith H. J., Petrozza A., De Angelis F. The Raman Spectrum of the  $\text{H}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Hybrid Perovskite: Interplay of Theory and Experiment. *Phys. Chem. Lett.*, 2014, vol. 5, pp. 279—284. DOI: 10.1021/jz402589q

107. Umari P., Mosconi E., De Angelis F. Relativistic GW calculations on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskites for solar cell applications. *Sci. Rep.*, 2014, vol. 4, p. 4467. DOI: 10.1038/srep04467

108. De Angelis F. Modeling materials and processes in hybrid/organic photovoltaics: from dye-sensitized to perovskite solar cells. *Acc. Chem. Res.*, 2014, vol. 47, no. 11, pp. 3349—3360. DOI: 10.1021/ar500089n

109. Amat A., Mosconi E., Ronca E., Quarti C., Umari P., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., De Angelis F. Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: Interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 3608—3616. DOI:10.1021/nl5012992

110. Gottesman R., Haltzi E., Gouda L., Tirosh S., Bouhadana Y., Zaban A., Mosconi E., De Angelis F. Extremely Slow Photoconductivity Response of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskites Suggesting Structural Changes under Working Conditions. *Phys. Chem. Lett.*, 2014, vol. 5, pp. 2662—2669. DOI: 10.1021/jz501373f

111. Even J., Pedesseau L., Katan C. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites. *Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, pp. 11566—11572. DOI: 10.1021/jp503337a

112. Even J., Pedesseau L., Jancu J.-M., Katan C. Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications. *Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, pp. 2999—3005. DOI: 10.1021/jz401532q

113. Even J., Pedesseau L., Jancu J.-M., Katan C. DFT and  $k \cdot p$  modelling of the phase transitions of lead and tin halide perovskites for photovoltaic cells. *Phys. Status Solidi RRL*, 2014, vol. 8, no. 1, pp. 31—35. DOI: 10.1002/pssr.201308183

114. Even J., Pedesseau L., Katan C. Understanding Quantum Confinement of Charge Carriers in Layered 2D Hybrid Perovskites. *ChemPhysChem*, 2014, vol. 15, no. 17, pp. 3733—3741. DOI: 10.1002/cphc.201402428

115. Even J., Pedesseau L., Tea E., Almosni S., Rolland A., Robert C., Jancu J.-M., Cornet C., Katan C., Guillemales J.-F., Durand O. Density Functional Theory Simulations of Semiconductors for Photovoltaic Applications: Hybrid Organic-Inorganic Perovskites and III/V Heterostructures. *Int. J. Photoenergy*, 2014, vol. 2014, p. 649408. DOI: 10.1155/2014/649408

116. Ball J. M., Lee M. M., Hey A., Snaith H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, no. 13, pp. 1739—1743. DOI: 10.1039/C3EE40810H

117. Baumann A., Tvingstedt K., Heiber M. C., Våth S., Momblona C., Bolink H. J., Dyakonov V. Persistent photovoltage in methylammonium lead iodide perovskite solar cells. *APL Mater.*, 2014, vol. 2, no. 8, p. 081501. DOI: 10.1063/1.4885255

118. Oksengendler B. L., Marasulov M. B., Ashurov N. R. *Fundamental'nye i prikladnye voprosy fiziki*. Mezhdunarodn. konf. [Fundamental and applied problems of physics. International Conference]. Tashkent: FTI ANRUz, 2015. (In Russ.)
119. Onsager L. Initial Recombination of Ions. *Phys. Rev.*, 1938, vol. 54, no. 8, pp. 554—557. DOI: 10.1103/PhysRev.54.554
120. Hummel A., Schmidt W. F. Ionization of dielectric liquids by high-energy radiation studied by means of electrical conductivity methods. *Rad. Res. Rev.*, 1974, vol. 5, pp. 199—300.
121. Thomson J. J. Recombination of gaseous ions, the chemical combination of gases, and monomolecular reactions. *Phil. Mag., Ser. 6*, 1924, vol. 47, no. 278, pp. 337—378. DOI: 10.1080/14786442408634372
122. Bonch-Bruyevich V. L., Kalashnikov S. G. *Fizika poluprovodnikov* [Physics of semiconductors]. Moscow: Nauka, 1977. (In Russ.)
123. Resta R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. *Rev. Mod. Phys.*, 1994, vol. 66, no. 3, pp. 899—915. DOI: 10.1103/RevModPhys.66.899
124. King-Smith R. D., Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 1993, vol. 47, no. 3, pp. 1651—1654. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.1651
125. Dall'Olio S., Dovesi R., Resta R. Spontaneous polarization as a Berry phase of the Hartree-Fock wave function: The case of  $\text{KNbO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 56, no. 16, pp. 10105—10114. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.10105
126. Grinberg I., West D. V., Torres M., Gou G., Stein D. M., Wu L., Chen G., Gallo E. M., Akbashev A. R., Davies P. K., Spanier J. E., Rappe A. M. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature*, 2013, vol. 503, p. 509—512. DOI: 10.1038/nature12622
127. Zhang S. B., Wei S.-H., Zunger A., Katayama-Yoshida H. Defect physics of the  $\text{CuInSe}_2$  chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, p. 9642. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.9642
128. Persson C., Zunger A. Anomalous grain boundary physics in polycrystalline  $\text{CuInSe}_2$ : the existence of a hole barrier. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, vol. 91, p. 266401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.266401
129. Zhao Y., Zhu K. Optical bleaching of perovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ )  $\text{PbI}_3$  through room-temperature phase transformation induced by ammonia. *Chem. Commun.* 2014, vol. 50, pp. 1605—1607. DOI: 10.1039/C3CC48522F
130. Agmon N. The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 244, nos. 5–6, pp. 456—462. DOI: 10.1016/0009-2614(95)00905-J
131. Schoonman J. Organic-inorganic lead halide perovskite solar cell materials: A possible stability problem. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, vol. 619, pp. 193—195. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.11.063
132. Oksengendler B. L., Ismailova O. B., Marasulov I. M. B., Urolov Z. On the degradation mechanism of functioning solar cells based on organic-inorganic perovskites. *Appl. Solar Energy*, 2014, vol. 50, no. 4, pp. 255—259. DOI: 10.3103/S0003701X14040100
133. Snaith H. J., Abate A., Ball J. M., Eperon G. E., Leijtens T., Noel N. K., Stranks S. D., Wang J. T.-W., Wojciechowski K., Zhang W. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *Phys. Chem. Lett.*, 2014, vol. 5, pp. 1511—1515. DOI: 10.1021/jz500113x
134. Ziman J. *Printsipy teorii tverdogo tela* [Principles of solid state theory]. Moscow: Mir, 1966, 478 p. (In Russ.)
135. Piprek J. *Semiconductor Optoelectronic Devices. Introduction to Physics and Simulations*. Amsterdam: Academic Press, 2003.
136. Alturaif H. A., AlOthman Z. A., Shapter J. G., Wabaidur S. M. Use of carbon nanotubes (CNTs) with polymers in solar cells. *Molecules*, 2014, vol. 19, no. 11, pp. 17329—17344. DOI: 10.3390/molecules191117329
137. Tan K. W., Moore D. T., Saliba M., Sai H., Estroff L. A., Hanrath T., Snaith H. J., Wiesner U. Thermally induced structural evolution and performance of mesoporous block copolymer-directed alumina perovskite solar cells. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, no. 5, pp. 4730—4739. DOI: 10.1021/nn500526t
138. Ulbricht R., Lee S. B., Jiang X., Inoue K., Zhang M., Fang Sh., Baughman R. H., Zakhidov A. A. Transparent carbon nanotube sheets as 3-D charge collectors in organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, vol. 91, no. 5, pp. 416—419. DOI: 10.1016/j.solmat.2006.10.002
139. Cook A. B., Yuen J. D., Micheli J. W., Nasibulin A. G., Zakhidov A. Ambient method for the production of an ionically gated carbon nanotube common cathode in tandem organic solar cells. *J. Vis. Exp.*, 2014, vol. 93, p. e52380. DOI: 10.3791/52380

\* \* \*