Данный материал был ранее опубликован. Ссылка для цитирования: М. Насируддин, М. Василопулу. Перовскитные солнечные элементы. З-й ежегодный доклад Ассоциации "Глобальная энергия". С. 20–48. Оригинальный полный текст доклада доступен по ссылке: https://globalenergyprize. org/ru/wp-content/uploads/2022/06/02545_22_brosh_GlobalEnergy_block_preview-2.pdf

М. Насируддин¹, М. Василопулу²

¹ Институт химических наук и инженерии, Федеральная политехническая школа Лозанны (EPFL), Лозанна, Швейцария; ² Институт нанонауки и нанотехнологий, Национальный центр научных исследований "Demokritos", Аттика, Греция

ПЕРОВСКИТНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Введение. Климатические изменения подталкивают к поиску альтернативных источников энергии, более энергоэффективных технологий и экологичных материалов. В этом смысле солнечная энергия широко распространена и удовлетворяет потребность в доступной и чистой энергии. Рассматриваемые элементы преобразуют солнечную энергию непосредственно в электричество за счет применения полупроводниковых материалов, эффективно поглощающих фотоны с энергией, превышающей энергию их запрещенной зоны, и генерирующих носители заряда. Затем они переносятся через устройство и собираются во внешней цепи за счет применения обратного смещения.

Перовскитные солнечные элементы (PSC), получаемые путем осаждения раствора органо-неорганических галогенидов, недавно пережили бурный рост применения за счет достижения КПД преобразования энергии (PCE) выше 25 % [1], тем самым бросив вызов широко известным кремниевым солнечным элементам. Проведенный Шокли и Куиссером [2] детальный анализ позволил дать прогноз на максимальный КПД в 32,5 % для однопереходных солнечных элементов на основе абсорбирующих материалов с оптимальной шириной запрещенной зоны 1,3 эВ [3]. Становится ясно, что эксплуатационные характеристики, недавно достигнутые PSC, быстро приближается к теоретическому пределу. Более того, такие устройства могут быть встроены в гибкие подложки путем использования методов осаждения растворов, пригодных для изготовления большеразмерных устройств, а, учитывая их полупрозрачность, открываются перспективы для выхода на нишевые рынки. Они могут быть легко встроены в фасады зданий, небольшие потребительские товары, ткани и портативную электронику, что делает возможным выдвинуть концепцию повсеместного размещения устройств сбора солнечной энергии, что ранее было немыслимо при использовании жестких и тяжелых кремниевых фотоэлектрических элементов.

РSC быстро развивались со времен основополагающей работы Миясака и др. [4], использовавших для преобразования видимого света органо-неорганические гибридные галогенидные перовскиты в качестве чувствительных элементов в сенсибилизированных красителем солнечных элементах (DSSC), добившись, однако, скромного КПД преобразования энергии (PCE) в 3,8 %. Большой прорыв был сделан в 2012 году группой Гретцеля [5], которая представила перовскитные солнечные элементы на основе тригалогенида метиламмония свинца с КПД > 9 %. Подобно DSSC, эти устройства имели мезопористый слой диоксида титана (TiO₂) с электронной проводимостью, поэтому их назвали мезоскопическими PSC. В это же время группа Снайза [6]

представила мезо-суперструктурированную архитектуру солнечных элементов, использующих изолирующий мезопористый глинозем в качестве инертного каркаса для перовскитной пленки и дальнейшего увеличив РСЕ до > 12 %. В последующие годы была представлена архитектура планарных PSC с использованием тонкого и компактного перовскитного поглотителя [7–15]. Достижения в методах нанесения тонких пленок с использованием растворов [16] или термического испарения [17] позволили быстро увеличить их РСЕ и достичь к настоящему времени выдающихся значений. Фундаментальное понимание основных физико-химических свойств тонкой пленки перовскита и поверхности кристаллов, учет электронной структуры материалов, несовершенства кристаллов, поверхностных ограничений и реакционной способности поверхности также позволило достичь прогресса в разработке материалов и устройств [18].

Однако общим признаком этих технологий солнечных элементов является отсутствие достаточных доказательств долгосрочной стабильности данных устройств, что препятствует их коммерческому применению. В частности, для коммерческого применения любой новой технологии солнечных элементов необходимо подтвердить ее соответствие протоколу МЭК 61646 по стабильности и сроку службы. Этот протокол включает стандарты тестирования, в том числе испытания на термоциклирование и холодоустойчивость, а также испытания на освещенность и нагрев во влажной среде [19, 20]. Кроме того, необходимо обеспечить соответствие экономическим и маркетинговым стандартам, известным как протоколы ISOS [21]. В этих стандартах указаны, помимо прочего, требования к простоте изготовления и использованию недорогих материалов и процессов [22, 23]. Все эти требования могут быть выполнены путем рационального выбора материалов, тщательной проработке устройств и использования подходящей компоновки/корпусирования устройств [24, 25]. Интенсивные исследовательские усилия были направлены на проектирование интерфейса, оптимизацию размеров и состава активного слоя перовскита, а также определение параметров процесса осаждения тонкой пленки. Кроме того, значительное влияние на эксплуатационные характеристики и стабильность устройств оказали разработка неорганических соединений для перовскитного поглотителя и интерфейсов, исследования пассивирующих материалов и определение подходов, позволяющих снизить поверхностные, интерфейсные и объемные дефекты в перовскитах. Эти усилия недавно привели к значительному повышению фотоэлектрической эффективности и улучшению долгосрочной стабильности PSC, технология которых в настоящее время становится все более отработанной, что вскоре позволит им выйти на рынок.

Конфигурации устройств: мезоскопические и планарные n-i-p и p-i-n солнечные элементы

Мезоскопическая структура. Первые зарегистрированные PSC использовали малопористую конфигурацию сенсибилизированных красителем солнечных элементов (DSSC), аналогичную той, что использовалась в твердотельных DSSC и отличающуюся тем, что сенсибилизатор красителя в ней был заменен на галогенидный перовскит. Первые продемонстрированные PSC были основаны на типовом 3-мерном (3D) перовските йодида метиламмония свинца (MAPbI₃) и позволяли получать PCE в пределах 6–10 % [26, 27]. Впоследствии эти значения были улучшены до более чем 25 % [28].

В типовой архитектуре мезоскопических устройств тонкий (~50 нм) компактный слой TiO_2 наносится на фторированный оксид олова (FTO), представляющий собой прозрачный проводящий оксид (TCO) и выполняющего роль электронно-селективного контакта на стеклянной подложке [28]. Затем на компактный слой наносится мезопористый слой TiO_2 , который служит основой для инфильтрации перовскитного поглотителя, а также слоя с электронной проводимостью (ETL) (также называемого электронно-селективным слоем, ESL). После спекания при высокой температуре (около 450°С) производится осаждение перовскитного поглощающего слоя толщиной 300–600 нм путем осаждения раствора или с использованием вакуумного осаждения. Для получения окончательной архитектуры устройства (показана на рис. 1а) выполняется осаждение



Рис. 1. (а) – Типовая архитектура устройства мезоскопических перовскитных солнечных элементов;
 (b) – Схема работы перовскитных солнечных элементов; (с) – Стандартная планарная (n-i-p) конфигурация PSC со сбором электронов на проводящей подложке;
 (d) – Инвертированная планарная (p-i-n) архитектура со сбором дырок на подложке FTO

тонкого слоя с дырочной проводимостью (HTL) (или иначе дырочного селективного слоя, HSL), покрытого металлическим электродом (обычно золотым (Au) или серебряным (Ag)). Принцип работы этих устройств основан на поглощении света перовскитным поглотителем, генерации пар носителей заряда внутри поглощающего слоя, диссоциации и разделении зарядов с последующим переносом заряда к соответствующим электродам (рис. 16) [29]. Для достижения высокой эффективности перовскитный поглотитель должен обладать оптимальной шириной запрещенной зоны 1,55–1,6 эВ и высоким коэффициентом поглощения (~10⁵ см⁻¹), позволяющими поглощать максимальную часть видимого света [30]. Для того, чтобы большая часть падающего света достигала перовскитного поглотителя, в котором происходит фотогенерация электронно-дырочные пары, прозрачный ТСО и нанесенный на него проводящий слой должны иметь пренебрежимо малое поглощение. Эти пары затем диссоциируют в свободные носители заряда. Низкая энергия связи экситонов перовскитных поглотителей (в диапазоне нескольких мэВ [31]) на практике приводит к генерации свободных носителей заряда. Это обеспечивает высокоэффективную работу солнечных элементов, поскольку нет необходимости в приложении внешних сил для разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар [32]. На характеристики устройства также влияет эффективный перенос заряда внутри слоев устройства и его сбор соответствующими электродами. Зарядо-селективные слои, позволяющие собирать на каждом электроде носители заряда только одного типа, используются для воздействия на рекомбинацию на границе раздела, накопление и сбор заряда и, следовательно, на достижения требуемых фотоэлектрических параметров этих устройствах.

Помимо мезоскопической структуры с использованием одного мезопористого TiO_2 (или другого оксида металла), были успешно продемонстрированы PSC с тройным слоем, состоящим из двух различных мезопористых оксидов, таких как TiO_2 и оксид циркония (ZrO2), а также углеродные PSC [33]. В первом случае устройство было полностью печатаемым, состоящим из перовскита, который был внедрен в пористый каркас $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ путем капельного литья раствора прекурсора через печатный слой углерода (С), выполняющий роль верхнего катода [33]. Несмотря на отсутствие в этом устройстве слоя с дырочной проводимостью, оно продемонстрировало РСЕ, равное 12,84 %, и хорошую долгосрочную стабильность. Однако контролировать кристал-

лизацию перовскита в этих устройствах затруднительно из-за сложной структуры трехслойного каркаса [34].

Планарная структура. В последние годы доминируют стандартные планарные (n-i-p) или инвертированные планарные (p-i-n) архитектуры PSC, что связано с их простотой и уже достигнутым высоким КПД. В этих структурах перовскитный планарный поглотитель осаждается непосредственно на материал с электронной (n-i-p) или дырочной (p-i-n) проводимостью (рис. 1 с, d), в котором происходит перенос фотогенерированных зарядов к аноду и катоду соответственно [35, 36]. Поскольку в этих планарных устройствах отсутствует слой мезопористого TiO₂, их можно обрабатывать при температуре ниже 150°С, что делает их удобными для массового производства.

Стандартная (n-i-p) планарная архитектура состоит из нижнего прозрачного контакта для сбора электронов (также называемого анодом), тонкого компактного ETL (или иначе ESL) п-типа, поглощающего слоя перовскита, HTL (или иначе HSL) р-типа и верхнего металлического катода (который является контактом для сбора дырок). Наиболее эффективные устройства основаны на использовании нижнего ETL из оксида олова (SnO₂) вместо TiO₂ [37]. PSC с инвертированной p-i-n структурой имеют реверсивную последовательность ETL и HTL по сравнению со стандартной n-i-р структурой [38]. В этих устройствах ETL и HTL расположены в одном ряду. В этих устройствах нижний HTL представляет собой либо органический полупроводник р-типа, либо оксид переходного металла р-типа, такой как оксиды вольфрама, никеля и меди (WO, NiO, CuO₂). Последний из указанных обеспечивает достаточный рост эффективности, но при этом, что более важно, нестабилен к воздействию окружающего воздуха [39–41]. Примечательно, что все эти архитектуры устройств используют в качестве верхних электродов такие металлические контакты, как золото (Au) или серебро (Ag) [42, 43]. В качестве альтернативы для электродов может быть использован такой доступный проводящий материал, как углеродные композиты на основе смеси сажи и графита, которые также химически устойчивы к окислению/реакциям и действуют в виде защитных барьеров, препятствующие проникновению влаги в перовскитный поглотитель. Кроме того, они могут быть напечатаны с использованием групповой или рулонной технологии, что предоставляет возможность создания полностью печатаемых устройств большой площади, удобно встраиваемых в подложки различных систем [44, 45].

Состав и размерность перовскитных материалов

Состав перовскитных материалов. Галогенидные перовскиты – это материалы с общей формулой ABX₃, где «А» соответствует таким моновалентным катионам, как органический метиламмоний (CH₃NH₃, MA) и формамидиний (CH(NH₂)₃, FA) или такому неорганическому катиону, как цезий (Cs) и рубидий (Rb). «В» представляет тяжелый двухвалентный металл, такой как свинец (Pb) или олово (Sn), а «Х» – анион галогена (т.е. Cl, Br, I). В этой структуре Х занимает вершины в октаэдре [ВХ₆]₄-, который имеют общие углы во всех трех ортогональных направлениях, образуя бесконечные трехмерные каркасы $[BX_3]^-$. Двухвалентные B^{2+} размещаются в центрах этих октаэдров [46]. Наименьший объем, ограниченный соседними октаэдрами, определяет кубооктаэдрическую полость и вмещает в себя моновалентный катион А⁺. Различные возможные структуры перовскита можно рассматривать как структуры, полученные путем вращения или искажения октаэдров BX₆, смещения катионов металла B²⁺ от центра и вращения катионов A⁺ внутри кубооктаэдрической полости. Перовскиту с определенным химическим составом обычно соответствует более одной структуры, в зависимости от температуры и методов изготовления. Например, архетипичный перовскит MAPbI, претерпевает фазовые превращения при охлаждении, переходя из кубической в тетрагональную фазу при температуре 54°С и из тетрагональной в орторомбическую при -111°С (рис. 2 а-с) [47].

Для прогнозирования стабильности кристаллической структуры галогенидных перовскитов Гольдшмидт в 1926 году ввел фактор толерантности а, который дает оценку достигнутой гео-



Рис. 2. Кристаллические структуры трех различных фаз MAPbI3: (а) – кубическая; (b) – тетрагональная;
 (c) – орторомбическая фазы. Кристаллические структуры трех фаз отличаются вращением неорганических октаэдрических клеток. Критические температуры фазовых переходов отмечены на оси температур;
 (d) – Корреляция между фактором толерантности и кристаллической структурой перовскитных материалов;
 (e) – Расчетная разница энергий между α-фазой и различными δ-фазами для сплавов FA₁ "Cs_PbI₃ с различным соотношением Cs

метрии решетки с учетом ионных радиусов различных ионов в структуре. Фактор толерантности описывает рассогласования размеров, которые может выдержать структура перовскита, по формуле:

$$\alpha = \frac{r_{\rm A} + r_{\rm X}}{\sqrt{2} \left(r_{\rm B} + r_{\rm X} \right)},\tag{1}$$

где r_i радиус ионов, а *i* соответствует ионам А, В и Х в перовските ABX₃. Было установлено, что идеальную кубическую структуру способны образовывать перовскитные материалы с фактором толерантности a = 0,9-1,0. Материалы с a = 0,8-0,9 обычно образуют искаженные перовскитные структуры (обычно орторомбические), состоящие из наклонных октаэдров. Неперовскитные структуры образуются, если фактор толерантности выше 1 или ниже 0,8 (рис. 2 d) [49]. Идеальная кубическая перовскитная фаза также обозначается как α -фаза, а фаза с неперовскитными структурами – как δ -фаза. Эксплуатационные характеристики и стабильность PSC сильно связаны с образованием α -фазы черного перовскита. Исходя из вышеизложенных соображений, только определенные катионы A⁺ обеспечивают значения фактора толерантности от 0,8 до 1 и стабильность структуры перовскита, а именно Cs⁺, CH₃NH₃⁺ (MA⁺), и HC(NH₂)₂⁺ (FA⁺).

Решающую роль в стабилизации кристаллической структуры и достижении требуемых оптоэлектронных свойств получаемого материала играет его состав. Например, архетипичный MAPbI₃, хотя и стабилизируется после отжига до черной квазикубической фазы, но разлагается до PbI₂ при воздействии света или влаги. Он также разлагается при отжиге при температуре 85°C даже в инертной атмосфере [50–52]. FAPbI₃ выгодно отличается своей термической стабильностью, поскольку он относительно стабилен на воздухе до 150°C. Он также имеет эффективную ширину запрещенной зоны 1,48 эВ (по сравнению с 1,57 эВ для MAPbI₃) [53]. Однако он все еще страдает от серьезной структурной нестабильности при комнатной температуре, поскольку обычно кристаллизуется в желтую гексагональную δ -фазу вместо черной фотоактивной α -фазы [54].

Использование композиций, основанных на смешивания катионов и/или галогенидов, позволяет объединить преимущества указанных компонентов, избегая при этом их недостатков в стабильности. Было продемонстрировано, что даже небольшого количества МА достаточно для осуществления предпочтительной кристаллизаций с получением фотоактивной фазы перовскита FA, в результате чего могут быть получены композиции, обладающие более высокой термической и структурной стабильностью в сравнении с чистыми соединениями MA или FA. Это подтверждает тот факт, что MA можно рассматривать как стабилизатор кристалличности, соответствующей черной фазе перовскита FAPbI₃. Более того, при использовании CsPbI₃ для легирования FAPbI₃ можно эффективно регулировать фактор толерантности и значительно повысить стабильность фотоактивной α -фазы смешанного перовскита (рис. 2 е) [49]. Замена I⁻ на Br⁻ в структуре смешанного галогенида приводит к уменьшению постоянной кристаллической решетки и переходу от искаженной тетрагональной к кубической структуре перовскита с улучшенными оптоэлектронными свойствами [55–57].

Дальнейшим шагом вперед можно считать использование Cs⁺, ионы которого значительно меньше в размерах, чем MA⁺ и FA⁺, для смешивания с получением тройной катионной конфигурации, что обеспечивает дополнительную универсальность при выполнении точной регулировки характеристик высококачественных перовскитных материалов [58]. Включение достаточного количества Cs⁺ уменьшает плотность ловушек на один порядок и, следовательно, снижает скорость безызлучательной рекомбинации, а также увеличивает КПД устройства. Примечательно, что пленки перовскита с тройным катионом меньше зависят от температуры при фиксированном соотношении галогенидов. Например, увеличение содержания Br- также способствует термической стабильности. Cs⁺ вызывает образование черной фазы перовскитов на основе FA даже при комнатной температуре и способствует улучшению морфологии и росту кристаллов перовскитной пленки, что в свою очередь позволяет получить устройства с более высоким КПД и долгосрочной стабильностью.

Наконец, недавно было обнаружено, что включение незначительного количества рубидия (Rb) малого радиуса (r_{Rb+} =152 пм против r_{Cs+} = 167 пм) стабилизирует черную фазу перовскитов FA при комнатной температуре. В то время как из приведенного выше обсуждения фактора толерантности ясно, что Cs⁺ является единственным элементарным катионом, размеры которого достаточно велики для поддержания структуры перовскита, Rb⁺, несмотря на то, что не подходит для использования в перовскитных соединениях в качестве чистого катиона, все же может быть интегрирован в небольших количествах в смешанные катионные структуры [59]. Недавние исследования показали, что потери на безызлучательную рекомбинацию в смешанных катионных перовскитах с незначительными количествами Rb⁺ чрезвычайно малы благодаря очень низкой объемной и поверхностной плотности дефектов этих материалах [60]. Более того, было замечено, что перенос заряда в слое перовскита RbCsMAFA происходит значительно быстрее, чем в CsMAFA, который уже гораздо более бездефектен, чем MAFA.

Размерность перовскитных материалов. Помимо широко изученных трехмерных (3D) перовскитных структур, недавно были синтезированы и изучены такие низкоразмерные структуры, как двухмерные, одномерные и нульмерные (2D, 1D, 0D) перовскиты с интригующими оптоэлектронными свойствами. Перовскиты с двумерной структурой, также известные как слоистые перовскиты Руддлесдена-Поппера (RP), могут быть описаны формулой L₂A_{n-1}BnX₃₊₁ (рис. 3 а) [61], где L – крупный органический катион, обычно алифатический или ароматический



Рис. 3. Пояснительная схема кристаллической структуры различных галогенидных перовскитов. (а) – Перовскиты с химической формулой ABX3. Перовскиты RP с n = 1. Перовскиты RP с n = 2. Химическая формула перовскитов RP – L₂A_{n-1}B_nX_{3n+1}; (b) – Структура квантовой ямы, образованной чередованием полупроводниковых неорганических слоев с органическими слоями, имеющими более широкую запрещенную зону; (c) – Схематическое изображение предложенной самособирающейся 2D–3D структуры перовскитной пленки

алкиламмоний химического типа R-NH₃. В качестве репрезентативных примеров можно указать 2-фенил-этил-аммоний (PEA) и н-бутиламмоний (n-BA) [62].

Эти 2D перовскиты состоят из проводящих подслоев $(A_{n-1}B_nX_{3n+1})^{2-}$, соответствующих структуре ABX₃. Они состоят из октаэдров MX₆, находящихся между подслоями, образованными изолирующими органическими лигандами. Толщина подслоя перовскита, которая определяется значением n (n = 1, 2, 3, 4), может быть изменена путем тщательного подбора стехиометрии с целью изменения свойств получаемого материала [63, 64].

Эти перовскиты обычно демонстрируют превосходную структурную стабильность, обусловленную сильными силами Ван-Дер-Ваальса между органическими спейсерами [65]. Более того, крупные органические лиганды, гидрофобные по своей природе, служат в качестве буферных слоев, защищающих подслои перовскита от разложения, вызываемого термическим воздействием и влагой [66, 67]. Примечательно, что органические спейсеры действуют как квантовые ямы с большой шириной запрещенной зоны, препятствуя миграции, что является значительной проблемой в аналогичных 3D структурах (рис. 3 b) [63, 68]. Однако, эта структура RP перовскитов на основе множества квантовых ям обладает более слабым поглощением в видимом диапазоне и более низкой подвижностью носителей заряда по сравнению с их 3D аналогами [69-71]. Более того, они имеют более высокие энергии связи экситонов по сравнению с 3D перовскитами (в диапазоне 170-480 мэВ по сравнению с 40-50 мэВ), что препятствует прямой диссоциации экситонов (экситоны в 2D структурах обычно рассматриваются как экситоны типа Ваннье) с генерацией свободных носителей [72]. Поэтому в 2D перовскитах фотогенерированные электронно-дырочные пары сильно связаны кулоновским притяжением [73]. Вот почему в этих перовскитах можно легко наблюдать так называемое экситонное поглощение даже при комнатной температуре. Оно проявляется в виде резкого пика ниже границы запрещенной зоны. Кроме того, низкая подвижность носителей в этих перовскитах, связанная с присутствием изолирующих органических спейсеров, вызывает накопление заряда и безызлучательную рекомбинацию на границе раздела фаз проводник/изолятор, а также препятствует переносу и сбору заряда.

Из-за этих неудовлетворительных характеристик 2D солнечные элементы на основе перовскита отстают по эффективности от своих 3D аналогов. Поэтому огромные исследовательские усилия были направлены на изменение их состава и оптоэлектронных свойств. К ним относится разработка полупроводящих p-сопряженных органических спейсеров для регулировки подвижности органических подслоев [74, 75]. Привлекательным подходом к решению проблем, связанных с ограничениями 2D перовскитов, является также их сочетание с 3D структурами и изготовление перовскитов смешанной размерности 2D–3D (рис. 3 с) [63, 76]. Это может быть достигнуто путем увеличения значения n в формуле перовскита выше 10 для получения материалов со свойствами, аналогичными 3D перовскитам, но с 2D структурой [77]. В таких структурах заряды находятся строго в пределах 3D фазы, что позволяет преодолеть имеющиеся в 2D перовскитах ограничения по захвату и рекомбинации на границах перовскит/органика [78]. В результате КПД PSC на основе 2D–3D перовскитов значительно повышается по сравнению с устройствами, созданными на основе 2D структур. Более того, наличие 2D-компонента придает этим устройствами исключительную стабильность [79, 80].

Методы нанесения: вакуумное осаждение, осаждение из раствора и методы печати

Структурные и оптоэлектронные свойства перовскитных материалов сильно зависят от процедуры их получения. Это связано с тем, что только высококачественные пленки позволяют в полной мере использовать превосходные характеристики, присущие перовскитным материалам. Известны различные методы нанесения, которые можно разделить на вакуумное осаждение и осаждение из раствора.

Вакуумное осаждение. При вакуумном осаждении пленки перовскита получают путем одновременного испарения двух или более прекурсоров (рис. 4 а). Прекурсоры сублимируются, свободно перемещаются от источника к поверхности подложки и осаждаются на ней. Этот метод позволяет получать высококачественные перовскитные пленки и высокоэффективные PSC [81]. Он может быть использован для осаждения слоистых тонких пленок при изготовлении многопереходных солнечных элементов на больших подложках [82]. Однако он также требует использования дорогостоящих вакуумных установок и увеличивает стоимость изготовления устройства.

Самый простой способ использования термического химического испарения — это одностадийная сублимация прекурсоров на желаемой подложке. Однако для достижения желаемой стехиометрии перовскитной пленки этот процесс требует тщательной настройки количества и скорости сублимации каждого реагента. Другая возможность — приготовить порошок перовскита и использовать его (вместо прекурсоров) для сублимации [83]. Это позволит лучше контролировать стехиометрию тонкой пленки, что влияет на ее свойства. В обоих случаях этот метод обеспечивает осаждение чрезвычайно однородных пленок без проколов с регулируемой толщиной по всей площади подложки [84, 85]. Кроме одновременного испарения различных прекурсоров, применяется также последовательное испарение с использованием термических испарителей с двумя источниками. Основным преимуществом этого последовательного метода является полное покрытие поверхности и высокая чистота кристаллической фазы, а также очень гладкая поверхность получаемых перовскитных пленок [86]. Несмотря на исключительно однородные пленки и высокую воспроизводимость, которую обеспечивает этот метод, стоимость инфраструктуры, необходимой для формирования перовскита, является узким местом, ограничивающим широкомасштабное использование данного метода.

Импульсное лазерное осаждение (PLD) — еще один метод вакуумного осаждения, при котором материал-прекурсора, находящийся в камере высокого вакуума, подвергается воздействию импульсного лазерного луча высокой энергии. Таким образом, лазер практически мгновенно испаряет материал мишени, создавая плазменный струю, которая осаждается на требуемой



Рис. 4. (a) – Схема испарителя с двумя источниками для вакуумного осаждения пленок перовскита; (b) – Осевое и внеосевое изготовление тонких пленок методом PLD; (c) – Схема изготовления тонкой пленки перовскита (т.е. MAPbI₃) методом CVD

подложке в виде тонкого слоя. Подложка может быть расположена перпендикулярно (осаждение по оси) или параллельно плазменной струе (осаждение вне оси) (рис. 4 b) [87]. Твердые прекурсоры во время осаждения могут находиться при комнатной температуре, а источник энергии плазмы размещается вне вакуумной камеры, что делает этот метод довольно простым по сравнению с другими вакуумными методиками. При этом высокое качество кристаллических слоев может быть связано с высокой энергией воздействующих ионов [88, 89]. Однако возможным недостатком PLD может быть различная скорость испарения каждого компонента, что в свою очередь влияет на их осаждение и состав получаемой пленки. Например, органический компонент позволяет получать пленку с более гладкой поверхностью из-за его легкого испарения при воздействии плазмы, в то время как неорганическое компонент имеет другую морфологию из-за другого пути формирования, в результате чего на подложке появляются неоднородные области. Именно поэтому материал мишени не должен быть стехиометрическим, а его органическая часть должна быть в избытке.

При вакуумном химическом осаждении из паровой фазы (CVD) летучие прекурсоры, формирующие перовскитную пленку, генерируются, а затем вводятся из основного потока газа в кварцевую камеру в условиях вакуума. В камере происходят газофазные реакции с образованием промежуточных продуктов, которые затем осаждаются на подложки. Прекурсоры адсорбируются на поверхности подложки, затем происходит диффузия реагентов, образование центров кристаллизации и рост кристаллов, в результате чего формируется пленка перовскита. Во время формирования пленки прекурсоры могут либо реагировать, либо разлагаться. Любые побочные летучие продукты, образующиеся во время реакции, десорбируются и переносятся в основной поток [90]. С учетом создаваемого во время реакции давления методы CVD можно разделить на CVD при атмосферном давлении (APCVD), CVD при низком давлении (LPCVD) и CVD в сверхвысоком вакууме (UHVCVD). С учетом используемой газовой фазы в качестве подкатегорий метода можно выделить металлоорганическое химическое осаждение из паровой фазы (MOCVD), CVD с участием аэрозолей (AACVD), CVD с прямой инжекцией жидкости (DLICVD) и гибридное физическое CVD (HPCVD) [91]. Однако наиболее простым способом классификации является одностадийная и двухстадийная методология.

При одностадийном осаждении органические и неорганические соединения в газовой фазе одновременно вводятся в вакуумную камеру, одновременно испаряются и адсорбируются на предварительно нагретой подложке. Этот метод весьма полезен, поскольку не требуется вторичная стадия испарения и в нем применяются только газы. Однако этот метод можно применять и для смешанных галогенидных перовскитов. При этом пленки получаются без проколов [92]. В этом случае следует учитывать различия во времени испарения. В случае двухстадийного осаждения каждый компонент осаждается на подложку отдельно. Это позволяет полностью контролировать конечную толщину и стехиометрию пленки [93, 94]. Для контроля морфологии пленки двухстадийное химическое осаждение из паровой фазы можно также сочетать с методом легирования металлов. Качество перовскитных пленок может быть повышено путем тщательного подбора состава сплава, в результате чего могут быть получены крупноразмерные зерна в однородной пленке.

Осаждение из растворов. На ранних этапах использования осаждения из раствора оно осуществлялось за один шаг с использованием общего раствора прекурсоров PbI₂ и MAI (рис. 5 а) [95]. Однако отсутствие подходящих растворителей, способных растворить оба компонента, и высокая скорость реакции перовскита приводили к большим морфологическим изменениям и, следовательно, к большим отклонениям в получаемом КПД. В 2013 году Гретцель вместе с соавторами описал метод последовательного осаждения для успешной инфильтрации перовскитного пигмента в пористую пленку TiO₂ (рис. 4 b) [96]. В частности, сначала в нанопористую пленку TiO₂ вводился йодид свинца (PbI₂), наносимый методом центрифугирования из раствора, а затем выполнялось погружение в раствор йодистого метил аммония (MAI) для синтеза требуемой перовскитной пленки MAPbI₃. Было установлено, что превращение в перовскит в нанопористом оксиде происходит сразу после контакта двух прекурсоров, что позволяет лучше контролировать морфологию и воспроизводимость перовскитных пленок.

Наиболее широко используемым методом изготовления PSC в лабораторных масштабах является метод нанесения покрытия центрифугированием. Это может быть, как одностадийный, так и двухстадийный метод осаждения, который характеризуется как метод, основанный на обработке раствором. Основными преимуществами этого метода являются его простота, а также низкая стоимость. Во время одностадийного процесса органические галогениды вместе с галогенидами металлов смешиваются с соответствующим растворителем, образуя раствор прекурсора. В основном используются апротонные полярные растворители, такие как N,N-диметилформамид (DMF), диметилсульфоксид (DMSO), ү-бутиролактон (GBL), 2-метоксиэтанол (2-ME) и ацетонитрил (ACN), обладающие высокой температурой кипения и низким давлением пара при комнатной температуре. Образовавшийся раствор впоследствии осаждается, при его использовании для получения солнечных элементах стандартной архитектуры, на поверхность подложки поверх ETL. Эта подложка помещается на центрифугу и вращается при высокой скорости в течение нескольких секунд до испарения избытка растворителя. Во время испарения происходит формирование слоев перовскита, при этом кристаллы образуются и растут благодаря ионному взаимодействию между катионами металлов и анионами галогенов. В завершение подложка отжигается при температуре от 80 до 150°С в течение времени от 10 минут до 2 часов для удаления остатков растворителя.

Аналогичным методом является горячее литье, при котором смесь органических и неорганических растворителей сначала нагревается при 70°С, а затем осаждается на уже нагретую подложку при 180°С (рис. 5 с) [97]. Затем подложка помещается в центрифугу и отжигается на горячей плите, что приводит к образованию кристаллитов миллиметрового размера. Капельное литье – еще один метод осаждения перовскитных пленок с использованием растворов [98]. Основны-



Рис. 5. (a) – Одностадийное; (b) – двухстадийное осаждение слоя перовскита на подложку; (c) – Схематическое изображение процесса горячего литья; (d) – Метод осаждения VASP

ми преимуществами этого метода являются его низкая стоимость и простота выполнения. При этом методе раствор перовскита, содержащий органические и неорганические молекулы, наносится на подложку с помощью пипетки. Затем подложка нагревается на горячей плите, чтобы растворитель испарился, в результате чего формируется пленка. При этом толщина, морфология и оптоэлектронные свойства перовскитной пленки сильно зависят от концентрации и вязкости раствора, а также скорости испарения растворителя на подложке, поскольку вращение не применяется.

Процессы, основанные на использовании вакуума и растворов, представляют собой две доминирующие технологии изготовления перовскитных пленок. Тем не менее, хотя вакуумные процессы, где источником пара служат неорганические и органические соединения (т.е. PbX, и МАХ, соответственно), позволяют получать высококачественные пленки с достойными характеристиками, они также связаны с использованием трудоемких этапов осаждения и более дорогостоящего оборудования. С другой стороны, хотя изготовление перовскитной пленки с помощью любого процесса с осаждением раствора представляется альтернативным подходом благодаря его простой концепции, основанной на том, что после отжига в результате фазовой реакции в растворе могут быстро формироваться оба материала, при этом по всей пленке могут возникнуть нежелательные проколы [98, 99]. В результате была разработана другая технология осаждения, названная вакуумное осаждения из раствора (VASP), сочетающая в себе преимущества обоих процессов (рис. 5 d) [95, 100]. VASP рассматривается как модифицированный двухстадийный последовательный процесс, в котором второй этап заменен газофазной реакцией. Согласно этой методике, формирование пленки начинается с создания неорганического каркаса перовскитного материала с помощью осаждения раствора, а затем в данном месте происходит реакция между неорганическими веществами и желательными органическими парами, в результате чего образуется перовскитная пленка [101]. Решающим фактором для формирования пленки является температура источника, создающего соответствующее давление пара, при котором не происходит полного повреждения или разложения солей газообразных галогенидов. На динамику образования перовскита влияет также температура подложки. Другими словами, VASP использует кинетическую реактивность органических паров и термодинамическую стабильность перовскита в процессе роста кристаллов в месте осаждения. Следовательно, преимуществом этой технологии по сравнению с вакуумным осаждением или осаждением из раствора является включение органических компонентов в неорганический каркас при использовании пара, что предотвращает высокую скорость роста перовскита в процессе одновременного осаждения прекурсоров, а также возможную деградацию неорганического каркаса при погружении в органический раствор. Таким образом, VASP позволяет получать перовскитные пленки с полным покрытием подложки, малой шероховатостью поверхности и четко определенным размером зерен вплоть до микроразмеров.

Для формирования перовскитных пленок применяется также гидротермальный синтез. Он стал передовой технологией для выращивания монокристаллов и выщелачивания металлов [102, 103]. Гидротермальный синтез представляет собой синтез веществ, осуществляемый путем проведения химических реакций в герметичном, нагретом водном растворе при соответствующей температуре (100–1000°С) и давлении (1–100 МПа) [104]. По температуре реакции гидротермальный синтез подразделяется на две категории: реакция субкритического и сверхкритического синтеза. Реакция субкритического синтеза осуществляется в диапазоне температур 100–240°С, в то время как реакция сверхкритического синтеза проходит при гораздо более высоких температурах. Кроме того, для управления морфологическими особенностями получаемых материалов можно использовать низкое или высокое давление пара основного состава, участвующего в реакции. Уникальность этой технологии заключается в том, что любой стабильный прекурсор, используемый в процессе, может разрушаться при относительно низкой температуре, что предотвращает обширную агломерацию, которую обычно вызывают твердофазные реакции при высоких температурах спекания. Учитывая тот факт, что гидротермальный синтез позволяет быстро смешивать прекурсоры для получения однородных продуктов с контролируемыми параметрами, он стал одним из наиболее предпочтительных и применяемых химических процессов для получения однородных пленок перовскита.

Как и гидротермальный синтез, сольвотермальный синтез — это процедура, основанная на реакции растворения, используемая для осаждения перовскита [105, 106]. Разница между этими двумя методами заключается в том, что вместо воды в сольвотермальном синтезе основным растворителем обычно является органический растворитель. Сольвотермальный синтез, при котором часто однородную смесь жидких и твердых прекурсоров нагревают в герметичном реакционном сосуде вблизи или выше температуры кипения основного растворителя, особенно часто применяется для получения кристаллических материалов. Сольвотермальный синтез представляет собой универсальную альтернативу прокаливанию для получения металлоорганических каркасных структур, таких как перовскиты, при более низких температурах. При этом надо учитывать, что при использовании сольвотермального синтеза, управление морфологией кристалла с точки зрения формы и размера частиц является сложной задачей.

Одним из наиболее эффективных способов формирования более совершенных кристаллов является регулировка температуры. Для гибридных перовскитов было предложено несколько технологий синтеза — от двухстадийных процессов до прямой кристаллизации. Достоинством перовскитов является то, что их осаждение из своих прекурсоров с получением тонкой пленки может быть выполнено с помощью основанных на растворах процессах, но при этом довольно трудно осуществлять контроль над формированием центров кристаллизации и самой кристаллизацией пленки, подготовленной из насыщенного раствора, путем испарения растворителя. На процедуру кристаллизации влияет ряд параметров, таких как насыщение атмосферы кислородом и влажность, что может привести к изменению размеров кристаллов и химического состава поверхности [107]. Химические и физические свойства можно регулировать на атомном уровне с помощью реактивов и термического отжига. Наиболее популярной процедурой для инициирования кристаллизации перовскитной пленки является термический отжиг при 100°С в течение 10 мин [108]. Было показано, что процесс микроволнового облучения может привести к более



Рис. 6. (а) — Иллюстрация метода непрерывного струйного осаждения; (b) — Иллюстрация метода капельно-импульсного струйного осаждения; (c) — Иллюстрация метода осаждения с использованием трафаретной печати; (d) — Иллюстрация метода глубокой печати

быстрой и менее энергозатратной кристаллизации перовскитного материала [109]. Однако длительное воздействие микроволнового облучения приводит к противоположному результату.

Методы печати. Изготовление перовскитных пленок большой площади может быть осуществлено путем использования подходящих методов печати [110]. Обычно применяются два процесса печати: непрерывная струйная печать и капельно-импульсная струйная печать. При непрерывной струйной печати печатные перовскитные пленки формируются из находящегося под давлением непрерывного потока, выбрасываемого из сопла, помещенного в потенциальное поле (рис. 6 а). Выходя из сопла, пар превращается в капли, которые под действием силы тяжести движутся к подложке. Падая, капли проходят через электроды, которые заряжают каждую из них. После этого капли проходят через две отклоняющие пластины, корректирующие траекторию большинства капель, и в итоге попадают на подложку. Для создания небольших колебаний давления в жидкости и синхронизации формирования капель используется также пьезоэлектрический преобразователь (PZT). Наиболее важным преимуществом непрерывной струйной печати является отсутствие физического контакта с подложкой. Это очень важно, поскольку можно печатать на изогнутых и шероховатых поверхностях, а также поверхностях, чувствительных к давлению. Одним из важных недостатков этого метода является то, что значительное количество чернил уходит в отходы. Однако эти неиспользованные капли могут быть собраны в желобе и переработаны для получения материала для струйной печати. При капельно-импульсной печати (рис. 6 b) головка принтера может перемещаться и выбрасывать капли в нужное место или может перемещается подложка. Для выброса капель на РZT сопла подается импульсный сигнал, обеспечивающий выталкивание чернил наружу. Т.е. под воздействием импульсного тока происходит циклическая деформация пьезоэлектрического преобразователя, что приводит к падению капель из сопла.

Широко используемым методом осаждения является трафаретная печать, при котором для нанесения краски на подложку используется трафарет (рис. 6 с). Печатные рисунки получаются благодаря наличию открытых участков в трафарете. На непечатаемые участки наносится паста, после чего ракель перемещается по поверхности трафарета, заполняя при этом пастой открытые участки трафарета. Затем паста с открытых участков трафарета выталкивается на подложку. Непечатаемые участки устойчивы к воздействию пасты благодаря блокирующему трафарету. При движении ракеля в конец трафарета, натяжение трафаретной сетки отрывает ее от подложки. Метод трафаретной печати используется для больших площадей осаждения (несколько м²), а использование материала при непрерывном процессе достигает 100 %. Этот метод также является недорогим, позволяющим изготавливать с небольшими затратами несколько солнечных элементов на подложке, но воспроизводимость процесса для данного процесса низкая, поскольку характеристики изготавливаемых солнечных элементов сильно зависят от свойств краски и силы воздействия ракеля на трафарет.

Наконец, для изготовления перовскитных модулей большой площади могут применяться шаберное нанесение, нанесение с использованием щелевой экструзионной головки, распыление и глубокая печать [111]. При шаберном нанесении используемый для нанесения покрытия раствор укладывается перед ракелем, располагаемым на фиксированном расстоянии от покрываемой поверхности. Ракель перемещается вдоль поверхности, создавая перовскитную пленку. При щелевой экструзии прекурсор перовскита наносится на поверхность подложки с помощью прецизионной головки, а при распылении прекурсор распыляется на подложку, в результате чего образуется перовскитная пленка. При глубокой печати краска наносится на гравированный формный цилиндр, а затем он помещается на подложку (рис. 6 d). Процесс печати происходит следующим образом: Формный цилиндр, на котором выгравирован рисунок, заполняется перовскитной краской, после чего он помещается на подложку. Для удаления излишков краски с неактивной области печатного цилиндра часто используется ракельный нож. Затем краска переносится с цилиндра на подложку путем приложения определенного давления через прижимной ролик. В отличие от других методов печати, при глубокой печати нужный слой наносится сразу, с высокой точностью и разрешением и за короткое время. Кроме того, этот метод позволяет создавать сложные двухмерные рисунки.

Электропроводящие материалы: материалы с электронной проводимостью, материалы с дырочной проводимостью, нелегированные материалы с дырочной проводимостью и углеродные противоэлектроды без проводников с дырочной проводимостью

Перовскитные солнечные элементы достигли впечатляющих характеристик благодаря прогрессу в разработке перовскитных поглотителей, электропроводящих материалов и межфазных слоев, используемых в структуре устройства. Фактически, эффективность и стабильность планарных и мезоскопических PSC во многом определяются интерфейсами между перовскитной пленкой и электропроводящими слоями [112]. Наиболее важные аспекты таких материалов, определяющие работу всего устройства, включают в себя возможные химические взаимодействия между этими материалами и перовскитным поглотителем, выравнивание энергетических уровней на границах раздела, свойства переноса заряда в промежуточных слоях и рекомбинацию заряда в них. Были предложены различные стратегии проектирования интерфейсов и межфазных материалов, обеспечивающих эффективную и стабильную работу устройства [113].

Материалы с электронной проводимостью (ЕТМ). Первые PSC имели мезоскопическую структуру, в которой перовскитный поглотитель внедрялся в мезопористый оксид TiO₂, служащий в качестве каркаса, а также слоя с электронной проводимостью (ETL), одновременно блокируя фотогенерированные дырки от достижения электронно-селективного контакта [114]. TiO₂ обладает высокой прозрачностью, хорошей подвижностью электронов, энергетическими уровнями, хорошо согласованными с уровнями перовскита, и простотой изготовления, что делает его отличным выбором для мезоскопических PSC [115]. В зависимости от процедуры изготовления он может быть в фазах анатазе, бруките и рутиле. При этом для применения в PSC наиболее эффективной из трех фаз является анатазе [116]. Однако широко используемая фаза анатазе обычно обладает меньшей подвижностью по сравнению с рутиле [117], что приводит при ее применении в устройствах на основе анатазе к более низкому току короткого замыкания (J_{sc}), хотя и более высокому напряжению разомкнутой цепи (V_{oc}).

Для увеличения подвижности TiO_2 широко применяется его легирование атомами металлов или галогенов. Для планарных и мезопористых ETL на основе TiO_2 в качестве легирующих элементов были успешно использованы ниобий (Nb), литий (Li), магний (Mg), олово (Sn), цинк (Zn), иттрий (Y), цирконий (Zr) и молибден (Mo) [118–122]. Более того, в качестве легирующего элемента для TiO_2 был успешно использован графен, который обладает превосходной способностью переноса электронов, что помогает улучшить эффективность сбора электронов в соответствующем PSC [123]. Кроме того, для пассивации поверхностных дефектов и снижения рекомбинации на границе раздела также применялась модификация поверхности ETL. Ультратонкие промежуточные слои оксида алюминия (Al_2O_3) или нитрида титана (TiN), нанесенные методом атомно-слоевого осаждения (ALD), значительно улучшили характеристики границ раздела, а также оптические и морфологические свойства нанесенного сверху перовскитного поглотителя [124, 125]. Кроме того, в качестве модификаторов TiO₂, способствующих росту кристаллов перовскита и улучшающих характеристики, а также долгосрочную стабильность устройства использован ванись различные органические материалы, такие как аминокислоты [126], тиолы [127], и фуллерены [128].

Еще одним широко применяемым ETL в PSC является оксид цинка (ZnO), что связано с его более высокой подвижностью электронов по сравнению с TiO₂ и низкой температурой кристаллизации [129]. Как и для TiO₂, легирование и модификация на границах раздела могут еще больше улучшить его свойства для обеспечения быстрой скорости извлечения зарядов в PSC. Например, наностержни ZnO, легированные Al (AZO) [130] и азотом (N) [131], демонстрируют уменьшенную работу выхода (WF) и улучшенный перенос электронов по сравнению с нелегированным ZnO, что приводит к повышению эффективности PSC. Кроме того, оказалась полезной обработка органическими соединениями, функционализированными аминами, так как она приводит к образованию отрицательных межфазных барьеров, снижающих барьер извлечения электронов к анодному контакту [132, 133].

Оксид олова (SnO₂) был наиболее распространенным ETL в планарных PSC с регулярной архитектурой [134–138]. Он обладает высокой прозрачностью в видимом диапазоне и эффективным выравниванием энергетических уровней с уровнями перовскитным поглотителем. Для стабильной работы PSC оказалось полезным легирование SnO₂. Например, легирование алюминием снижает рекомбинационные потери, возникающие из-за наличия ловушек на поверхности чистого SnO₂, и улучшает PCE по сравнению с устройством на основе нелегированных ETL [139]. Кроме того, ионы лантанидов (Ln) недавно позволили значительно увеличить характеристики перовскитных устройств с ETL на основе SnO₂, легированного этими материалами. В частности, PSC со слоями SnO₂, легированными иттрием (Y), показали высокую эффективность в сочетании с незначительным гистерезисом, в то время как устройство с нелегированным оксидом имело более низкие характеристики [140]. Кроме того, модификация поверхности SnO₂ с помощью, например, полиэтиленгликоля (PEG) позволила улучшить морфологии оксидного слоя и характеристики полученного PSC [141].

Недавно в качестве ETL для PSC использовались также некоторые другие оксиды металлов, тройные оксиды металлов и дихалькогениды переходных металлов (TMD), имеющие привлекательную подвижность электронов и энергетические уровни (рис. 7 а) [142]. Точный контроль



Рис. 7. (а) — Кристаллическая структура перовскитов. Структурные диаграммы n-i-р мезоскопических, n-i-р планарных PSC со слоями TCO-ETL и p-i-n инвертированных PSC (вверху). Подвижность электронов и зонная структура различных материалов с электронной проводимостью (внизу); (b) — Схематическая диаграмма энергетических уровней компонентов, используемых в PSC, включая наиболее эффективные перовскитные поглотители света и наиболее эффективные HTL с указанием их уровней HOMO

над фотоэлектрическими свойствами этих ETL, достигнутый путем модификации протоколов их осаждения и зондирования динамики изменения заряда на границе раздела, привел к улучшению характеристик PSC, а также улучшению их долгосрочной стабильности [134, 144].

Материалы с дырочной проводимостью (HTM). Материалы с дырочной проводимостью также незаменимы для достижения высоких фотоэлектрических характеристик и стабильности, поскольку они способствуют извлечению дырок и одновременно блокирует фотогенерированные электроны, не позволяя им достигать катода (рис. 7 b) [145]. В качестве HTL в PSC было применено большое количество различных органических и неорганических материалов. Среди них наиболее часто используется Spiro-OMeTAD (2,20,7,70-тетракис-(N,N-ди-4-метоксифениламино)-9,9-спиробифлуорен) [145]. Он обеспечивает быстрый перенос дырок при условии достаточного легирования с целью увеличения его низкой проводимости. Этого можно достичь с помощью добавок примесей в чистый раствор, наиболее распространенными из которых являются TBP (4-терт-бутилпиридин) и Li-TFSI (литий бис(трифторметилсульфонил)) [146]. При этом производные спиро-акридина-флуорена и метоксил (-OMe) замещенных (в пара-, мета- и орто-позициях) Spiro-OMeTAD продемонстрировали высокую эффективность устройств без необходимости дополнительного легирования [147]. Более того, материалы на основе тиофена доказали эффективность HTL благодаря их способности к извлечению заряда, что было подтверждено измерениями стационарной и разрешенной во времени фотолюминесценции [148]. Кроме того, органические соединения с использованием сопряженных фрагментов тиено [3,2-b]тиофена или π -сопряженных тиофеновых фрагментов позволили получить PSC с характеристиками, которые даже выше, чем у эталонного устройства на основе Spiro-MeOTAD [149, 150].

Для инвертированных PSC предпочтительным вариантом использование для HTL является поли(триариламин) (РТАА) [151–154]. Один из самых высоких КПД в РSC на основе РТАА был получен при р-легировании HTL на основе РТАА с использованием Li-TFSI и TBP [152]. Однако, несмотря на привлекательные электрические параметры изготовленного устройства, р-легирование HTL на основе РТАА также привело к более быстрой деградации солнечного элемента. В целом, РТАА обеспечивает стабильную работу элемента в случае использования при его изготовлении хлорбензола или толуола, причем последний считается более эффективным для улучшения растворимости РТАА и, следовательно, повышения качества пленки HTL. Однако, при успешном использовании HTL на основе PTAA в PSC, были продемонстрированы значительные различия в работе устройства в зависимости от молекулярного веса этого полимера. Молекулярный вес РТАА сильно влияет на межфазные потери носителей заряда в элементе. Было установлено, что при использовании высокомолекулярного РТАА достигается снижение скорости рекомбинации зарядов [153]. Примечательно, что этот полимер демонстрирует высокую гидрофобность поверхности после выполнения необходимой после отжига обработки, что ухудшает качество перовскитного слоя [154]. Для преодоления этого недостатка были успешно применены кратковременная обработка кислородной плазмой или обработка поверхности растворителем DMF [155].

Кроме того, в качестве HTL в PSC были успешно применены материалы на основе спиро-циклопентадитиофена (Spiro-CPDT), замещенные триариламином без легирующих примесей [156]. Более того, материалы на основе сопряженного фрагмента тиено[3,2-b]тиофена в качестве центрального элемента также продемонстрировали возможность применения в качестве HTM без легирующих примесей [157]. Аналогичным образом, в качестве HTL в PSC были применены без использования добавок или легирующих примесей молекулы со звездообразной структурой, включающие производные карбазола или триазина, что позволило обеспечить характеристики, сравнимые с теми, что были получены для устройств, использующих Spiro-OMeTAD [158]. Эти молекулы демонстрируют высокую подвижность дырок, требуемый уровень энергии высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) и хорошие пленкообразующие свойства при нанесении поверх перовскитного поглотителя (свойства, очень полезные для получения требуемых характеристик устройства) [159].

Оксиды металлов представляют собой привлекательную альтернативу органическим HTL благодаря их устойчивости к влаге и хорошей термической и химической стабильности. Оксид никеля (NiO) широко использовался в качестве HTЛ в PSC, демонстрируя высокую эффективность в сочетании с незначительным гистерезисом [160]. Кроме того, слои оксида кобальта никеля (NiCo₂O₄) были включены между Spiro-OMeTAD и золотым анодом, что позволило получить отличные характеристики устройства и повысить его стабильность (благодаря защите, которую он обеспечивает гигроскопическому Spiro-MeOTAD) [161]. Тиоцианат меди (CuSCN) представляет собой один из наиболее широко изученных неорганических HTM, применяемых в планарных PSC с регулярной архитектурой [162]. Помимо использования в качестве межфазного материала, он также оказался полезным в качестве добавки к перовскитному поглотителю [163]. Добавление CuSCN в раствор прекурсора перовскита привело к образованию объемного гетероперехода, что позволило ускорить перенос дырок в перовските к углеродному противоэлектроду в мезоскопических PSC без материалов с дырочной проводимостью, что привело к увеличению PCE и уменьшению гистерезиса.

Инженерные подходы к определению состава и интерфейсов перовскитных солнечных элементов с целью стабилизации их эффективности

Органо-неорганические галогенные перовскиты являются материалами, устойчивыми к дефектам, благодаря антисвязывающему характеру максимума их валентной зоны (состоящей из галогенных р орбиталей, в частности, Cl 3p, Br 4p или I 5p, с небольшим вкладом Pb 6s) и минимума зоны проводимости (состоящей в основном из орбиталей Рь бр с небольшим вкладом от антисвязывающих галогенных р*). Тем не менее, для них присущи различные дефекты, встречающиеся на их поверхности и на границах зерен (Γ 3), которые могут быть классифицированы следующим образом: вакансии галогенидных анионов (таких как Cl-, Br- и I-) и органических катионов (таких как MA⁺ и FA⁺), несвязанные катионы свинца (Pb²⁺) и галогенидные анионы, свинцово-галогенидные антиузловые дефекты, подвижные галогенидные и МА ионы, кластеры Рb, галогенидные и Pb-галогенидные антиузловые дефекты. Кроме того, многие из этих дефектов образуют глубокие ловушки, действующие в качестве центров безызлучательной рекомбинации для фотогенерированных носителей заряда, что снижает эффективность и стабильность устройства. Поэтому пассивация объемных, поверхностных дефектов и дефектов на границах зерен крайне необходима для максимизации и, что важно, стабилизации эффективности солнечных элементов. В этом контексте широко применяются различные пассивационные и инженерные подходы, направленные на минимизацию плотности дефектов и, следовательно, захвата заряда в этих дефектах.

Определение стехиометрии

Известно, что оптоэлектронные свойства пленки и характеристики устройства определяет стехиометрия перовскитного материала. Это справедливо для любого его состава (галогенид или смешанные катионы и/или смешанный галогенид). Например, было показано, что нестехиометрические перовскиты могут проявлять лучшие свойства, чем стехиометрические аналоги, т.е. прекурсора с 5 % избытком йодида свинца (PbI₂) в растворе перовскита может благоприятно повлиять на характеристики и стабильность устройства [164]. Аналогично, небольшой избыток йодида цезия (CsI) в растворе прекурсора (CsI:Sn, 1,25:1,0 вместо 1,0:1,0) для приготовления неорганического перовскита на основе йодида цезия-олова (CsSnI₂) может значительно улучшить характеристики устройства за счет подавления нежелательного окисления Sn²⁺ до Sn⁴⁺, что позволяет избежать легирования перовскита для достижения избытка дырок [165]. Аналогично, стехиометрия реактивов и продолжительность второго этапа значительно влияет на морфологию перовскитной пленки и оптоэлектронные свойства при применении двухстадийного синтеза, при котором для формирования перовскитной пленки сначала проводится осаждение PbI,, а затем, используя центрифугирование, наносится покрытие с применением такого раствора органической соли, как метиламмоний или йодид формамидиния (MAI/FAI) [166]. В частности, субстехиометрический PbI, и короткая продолжительность второго этапа обычно приводят к неполному преобразованию с некоторым остатком йодистого свинца в конечном продукте. Поскольку реакция между PbI, и органической солью начинается с верхней стороны уже сформированной пленки PbI,, короткая продолжительность второго этапа приводит к неполному преобразованию слоя PbI, в перовскит (особенно если этот слой довольно толстый). При этом остатки PbI, накапливаются в нижележащем электропроводящем слое, вызывая электронную изоляцию и ухудшая характеристики устройства [167]. Примечательно, что небольшое количество PbI, может способствовать сбору и переносу заряда от слоя перовскита к соответствующему электроду как в прямой, так и в инвертированной архитектуре элементов, поскольку он может пассивировать поверхностные дефекты, улучшать перенос электронов и блокировать утечку дырок (в прямой архитектуре устройства), а также улучшать инжекцию дырок и блокировку электронов (в инвертированных структурах) [168]. В любом случае, контроль над толщиной остатков на границах раздела крайне важен для эффективной работы устройства.

Границы зерен пленки перовскита также являются субстехиометрическими по сравнению с его основным объемом, что связано с наличием свободных связей и свободной поверхности. Такое отклонение от стехиометрии приводит к образованию дефектных состояний, негативно влияющих на работу устройства. Более того, границы зерен являются потенциальными путями для миграции ионов в перовскитной матрице, что обычно считается основным источником гистерезиса и нестабильности перовскитной оптоэлектроники [169]. В целом, процедура синтеза сильно влияет на стехиометрию, формирование пленки и оптоэлектронные свойства полученного перовскитного слоя [170], что оказывает большое влияние на изготовленные PSC.

Катионная оптимизация

Перовскиты на основе метил аммония, такие как архетипичный MAPbI, с шириной запрещенной зоны 1,55 эВ, были наиболее интенсивно изучаемыми поглотителями в PSC. Однако они также претерпевают серьезный фазовый переход при 55°С и термическую деградацию при 85°С, что требует замены катиона МА⁺ на более стабильные катионы, такие как более крупный FA⁺ [171]. Перовскиты на основе смешанных катионов МАFA или даже однокатионные перовскиты, такие как FAPbI₃, демонстрируют большой потенциал по их использованию в качестве альтернативных перовскитов с превосходной термической стабильностью [172]. Более того, FAPbI, обладает более широким поглощением благодаря более узкой ширине запрещенной зоны в 1,48 эВ [173]. Однако большой размер FA⁺ вызывает искажение решетки, что влияет на кристаллическую структуру полученного перовскита и требует термического отжига при повышенных температурах для стабилизации α-фазы черного перовскита. Перовскиты со смешанными катионами (МА/FA) легче поддаются стабилизации при комнатной температуре [174]. Помимо FA и смесей с MA, высокая эффективность была получена для беспримесного Pb PSC при замещении узла A с использованием неполярного материала, содержащего органический катион гуанидиния (GA⁺). GA⁺ добавлялся в различных соотношениях в кристаллическую структуру FASnI, вместе с 1% дииодида этилендиаммония (EDAI₂) с целью сформирования GA_xFA_{1-x-2}SnI₃-yEDAI₂ [175]. Получение оптимизированных характеристик устройства было приписано присутствию EDAI,, который пассивировал поверхностные дефекты, контролировал морфологию пленки и подавлял окисление Sn²⁺ до Sn⁴⁺. Более того, со-катион GA, имеющий нулевой электрический дипольный момент, задерживал внутри каркаса FASnI, окисление перовскита в присутствии влаги.

Кроме того, для замещения в А были использованы моновалентные щелочные катионы, такие как Cs и Rb, поскольку их ионные радиусы удовлетворяют критериям эмпирического фактора толерантности Гольдшмидта (0,8 < t < 1) для сохранения трехмерной структуры перовскита. Cs⁺ внедрялся в значительном количестве в узел А многокатионных перовскитов вместе с MA⁺ или FA⁺ или их смесью с целью смягчения проблем нежелательного фазового перехода и улучшения фото- и влагоустойчивости [176]. Замещение Cs⁺ в узле А уменьшает кубооктаэдрический объем кристаллической решетки перовскита, тем самым вызывая более сильное химическое взаимодействие между FA⁺ и I⁻, которое предотвращает нежелательную сегрегацию галогенидов и способствует образованию кристаллов перовскита с повышенной термической стабильностью [177]. Значительно улучшить оптоэлектронные свойства полученного перовскита может незначительное количество вводимого Rb⁺, что связано с увеличением размера зерна перовскитных пленок наряду с энтропийным выигрышем и небольшой внутренней энергии, необходимой для образования смешанного перовскита с точки зрения термодинамики [178].

Для улучшения характеристик устройств PSC применялся также калий (К⁺). Добавление К⁺ может способствовать кристаллизации из-за снижения энергии активации и позволяет получить зерна большего размера, что приводит к снижению плотности дефектов на границе зерен, увеличению времени жизни носителей и улучшению проводимости. Было обнаружено, что добавление K⁺ в смешанные катионные перовскиты приводит к небольшому уменьшению ширины запрещенной зоны, что обусловлено как занятием узлов A, так и появлением межузельных ионов в решетке. В целом, катионная оптимизация представляет собой один из наиболее эффективных подходов к настройке решетки перовскита и стабилизации фотоактивной черной фазы.

Оптимизация галогенидов

Структура и оптоэлектронные свойства перовскитов могут быть также изменены путем замещения в позиции X галогенидного аниона. Модификация галогенидного аниона приводит к изменению длины связи Pb-X и, соответственно, углу X-Pb-X, предлагая тем самым один из наиболее эффективных подходов к настройке ширины запрещенной зоны. Соединения с I- демонстрируют наименьшую ширину запрещенной зоны (в диапазоне 1,55–1,61 эВ), в то время как соединения с Cl⁻ имеют наибольшую ширину запрещенной зоны (2,88–3,13 эВ). Значения ширины запрещенной зоны перовскитов с Br⁻ (2,0–2,44 эВ) находятся между значениями для перовскитов с I⁻ и перовскитов с Cl⁻, тогда как значения ширины запрещенной зоны перовскитов со смешанными галогенидами варьируются между значениями для одногалогенидных перовскитов.

Смешанные галогенидные перовскиты являются идеальными кандидатами на роль поглотителей в фотоэлектрических устройствах, поскольку их оптоэлектронные свойства можно эффективно контролировать, регулируя концентрацию галогенидов в прекурсорах [180]. Однако при освещении в этих смешанных галогенидных перовскитах происходит серьезная сегрегация галогенидов, что приводит к образованию доменов с большой шириной запрещенной зоны, богатых Вг, и доменов с малой шириной запрещенной зоны, богатых I, которые действуют как ловушки носителей, вызывая безызлучательную электронно-дырочную рекомбинацию [181]. В результате в PSC на основе смешанных галогенидных перовскитов наблюдается значительная потеря напряжения и снижение фотостабильности. Сегрегация галогенидных анионов обычно инициируется галогенидными дефектами в структуре перовскита, такими как галогенидные вакансии и междоузлия, в результате которых создаются низкоэнергетические пути миграции и образуются домены, богатые йодидами и бромидами [182, 183]. Было сделано предположение, что возникающая при наличии дефектов миграция галогенидов инициируется под воздействием тепла или света [184]. После хранения в темноте энтропионе обусловленное смешение галогенидов возвращает систему в исходное однородное состояние. Перовскитные пленки с низкой плотностью галогенидных дефектов более устойчивы к явлениям миграции и сегрегации галогенидов.

Подходы к пассивации

Пассивация дефектов перовскитных пленок (поверхностных, на границах зерен и границах разделе) может быть осуществлена путем применения широкого спектра материалов, а также использования различных стратегий и процессов. Большинство таких подходов к пассивации основано на использования малых органических молекул, проявляющих регулируемые оптоэлектронные свойства и отличную стабильность, благодаря чему они рассматриваются как эффективные пассивирующие агенты.

Для эффективной пассивации дефектов перовскитной пленки были использованы различные органические донорно- π -акцепторные (D- π -A) малые молекулы с различным распределением электронной плотности[185]. Органические молекулы, включающие функциональные группы, такие как амино- или карбоксилатные, образуют сильную связь с несвязанным Pb²⁺, особенно при увеличении электронной плотности в пассивирующем слое (за счет использования ближайших эффективных доноров электронов)[186]. Более того, органические молекулы с ароматическими группами карбоновых кислот также создают эффективные связи с Pb²⁺ и пассивируют поверхностные ловушки [187]. Контролируя содержание -СООН и оптимизируя их концентрацию, можно обеспечить максимальный эффект от пассивации различных дефектов [188]. Что касается аминофункциональных молекул, эффективность пассивации поверхности и дефектов на границе зерен может быть напрямую связана с длиной алкильной цепи. Увеличение длины алкильной цепи в аминосодержащих органических соединениях приводит к многомерной пассивации дефектов и подавлению безызлучательной рекомбинации носителей заряда [189].

Гидрофобные органические малые молекулы, внедренные в инвертированные планарные PSC на границе раздела фуллерен/перовскит, уменьшают плотность поверхностных и межфазных ловушек и обеспечивают повышенную долговременную стабильность, препятствуя проникновению влаги в перовскитную пленку [190]. Многофункциональные молекулярные материалы представляют собой эффективные средства для пассивации дефектов, регулирования кристалличности пленки и увеличения размера кристаллического зерна [200]. Молекулы, имеющие гидрофобные (гетеро) ароматические ядра и функционализированные аммониевыми и/ или тиоловыми группами, не только обеспечивают пассивацию дефектов (вакансий) катиона A и ненасыщенного Pb²⁺, но и увеличивают размер зерна перовскита, а также улучшают его кристалличность. Фторированные органические соединения одновременно пассивируют поверхностные дефекты, увеличивают размер зерна и обеспечивают гидрофобность поверхности, что благоприятно сказывается на эффективности и стабильности устройства [190]. В целом, пассивация дефектов перовскита широко применяется для успешного повышения эффективности и стабильности устройства при воздействии различных внутренних и внешних факторов.

Создание растворителей

Создание растворителей также считается одним из наиболее эффективных подходов к контролю роста кристаллов и пассивации дефектов в тонких пленках перовскита [192]. Их применение основана на испарении большей части растворителя (растворителей) перовскита, при котором остается достаточное количество остаточного растворителя, образующего химические аддукты с прекурсорами перовскита, которые определяют механизм образования центров кристаллизации, рост зерен и кристаллизацию. К растворителям, используемым при реализации данного подхода, можно отнести диэтиловый эфир (DEE), дихлорметан (DCM), N,N-диметилформамид (DMF), диметилсульфоксид (DMSO), изопропиловый спирт (IPA), ацетон (ACE) и триэтилентетрамин (ТЕТА). Основные стратегии, используемые при создании растворителей, можно разделить на регулирование связывающей способности растворителей путем смешивания растворителей с высоким донорским числом (DN) с растворителями с низким DN и снижение токсичности раствора-прекурсора путем использования спиртовых и водных растворителей или растворителей на основе ионных жидкостей (II) (рис. 8) [193]. Этот подход основан на нанесении прекурсора перовскита на нижележащий электропроводящий слой, после чего следует этап использования растворителя, вызывающего образование высококомпактной, сплошной и гладкой перовскитной пленки с малой шероховатостью поверхности и полным покрытием подложки. Кроме того, наряду с выбором растворителя может проводиться подбор состава для обеспечения оптимального состава и кристаллизации перовскитной пленки и, соответственно, улучшения характеристик солнечных элементов.

Перовскитные солнечные модули

Масштабирование PSC с целью производства эффективных и стабильных модулей является необходимым условием выхода этой быстро развивающейся технологии на рынок. За последние годы многие исследовательские группы разработали методы осаждения для масштабирования получаемых устройств от небольших элементов (с площадью менее 1 см²) до мини-модулей с размерами от 4 до 100 см² и PCE до 21 % [194–197]. Очевидно, что если производство PSC сможет пойти по пути, которому следовали другие тонкопленочные солнечные элементы, то данные устройства будет иметь серьезный потенциал для коммерциализации в ближайшем будущем.



Рис. 8. Иллюстрация современных разработок по созданию растворителей для раствора прекурсора в PSC

Однако эти модули страдают от проблем стабильности в условиях воздействия окружающей среде, а на их эффективность сильно влияют влажность и постоянное освещение. Поэтому особое внимание уделяется методам изготовления и подходам к пассивации, позволяющим создавать простые, недорогие и относительно стабильные перовскитные модули. Например, такие углеродные аллотропы, как графит, графен, черный углерод и углеродные нанотрубки, характеризующиеся низкой стоимостью, простотой изготовления, высокой химической стабильностью и высокой проводимостью, были успешно применены в качестве противоэлектродов в мезоскопических модулях [198–200]. Примечательно, что такой мезоскопический модуль с активной площадью 198 см² и КПД 6% является самым большим перовскитным модулем, о котором сообщалось до сих пор [201]. Впечатляющими характеристиками такими, как простота изготовления и высокая эффективность обладают также планарные перовскитные модули, что делает эти две технологии сравнимыми друг с другом [202].

В обоих случаях изготовление модуля требует дополнительных шагов по сравнению с однопереходными устройствами. В частности, для разделения устройства большой площади на субэлементы и формирования электрических соединений между субэлементами (рис. 9 а) требуются этапы скрайбирования (т.е. скрайбирование P1, P2 и P3). Скрайбирование P1 выполняется после нанесения покрытия на нижний электрод с целью удаления полос этого электрода для формирования субэлементов. Скрайбирование P2 выполняется для пакета слоев устройства непосредственно перед осаждением верхнего электрода. Линия скрайбирования P2 открывает нижний электрод в пределах линий скрайбирования P2. Последующее осаждение верхнего электрода позволяет соединить верхний электрод одного субэлемента с нижним электродом следующего субэлемента (т.е. выполняется последовательное соединение). Наконец, скрайбирование P3 изолирует верхний электрод между соседними субэлементами для получения окончательных сплошных соединений (рис. 9 b). Соединение субэлементов в модуле имеет решающее значение для характеристик устройства. Было доказано, что метод лазерного формирования рисунка на диоксиде углерода, а также использование медных или алюминиевых решеток очень подходят для успешного соединения субмодулей [203].



Рис. 9. Перовскитные солнечные модули. (а) — Этапы изготовления модуля (пошаговое изготовление панелей). Для иллюстрации используется стандартная структура n-i-р перовскитного устройства; (b) — Схема окончательной структуры модуля

Ключевым моментом при изготовлении таких модулей является минимизация неактивной области. Таким образом, важно минимизировать долю мертвой зоны (это область, на которой не происходит фотогенерации носителей заряда) по отношению к общей площади, которая является суммой фотоактивной области и мертвой зоны. Данные параметр называется геометрическим коэффициентом заполнения (GFF). Было рассмотрено несколько моделей и конструкций устройств, что привело к созданию модуля с GFF более 95 % [204]. Однако при увеличении общей площади модуля и GFF обычно происходит быстрое снижение эффективности. Это указывает на то, что для подтверждения перспективности этой быстро развивающейся фотоэлектрической технологии необходимы дальнейшие исследования, направленные на разработку перовскитных модулей большой площади, обладающих высокой эффективностью и стабильностью, а также эффективных протоколов утилизации устройств по окончании их срока службы [205].

Прогнозы и перспективы

Перовскитные солнечные элементы представляют собой быстро развивающуюся технологию с таким привлекательным набором качеств, как высокая эффективность, низкая стоимость материалов и короткий срок окупаемости энергии. Однако для ее дальнейшего развития необходимо добиться значительных успехов в стабилизации эффективности, а также разработать новые материалы и альтернативные технологии изготовления устройств большой площади. Помимо впечатляющих характеристик, перовскитные солнечные элементы все еще имеют проблемы, связанные с их стабильной работой при различных воздействиях, таких как воздействие окружающей среды и непрерывное освещение. С учетом этого правильным решением представляется применение различных подходов к разработке состава и размеров перовскитного поглотителя при использовании как существующих, так и новых пассивирующих материалов. Более того, необходимым условием для улучшения общей стабильности PSC является тщательное проектирование устройств для решения проблем деградации, связанных с наличием границ раздела. Кроме того, деградация перовскитного поглотителя, вызванная воздействием влаги или кислорода из окружающей среды, может быть успешно сдержана путем соответствующей инкапсуляции устройства с использованием материалов и протоколов, заимствованных у более проработанных органических фотоэлектрических аналогов.

Однако для выхода на рынок срочно требуется быстрое улучшение характеристик и стабильности крупноразмерных перовскитных модулей. Для этого необходимо дальнейшее совершен-

ствование применяемых технологий изготовления и продуманные конструкторские решения, учитывающие структуру перовскитных субэлементов, взаимосвязь субэлементов, а также качество, возможность утилизации и стоимость используемых материалов, в том числе перовскитов, промежуточных слоев, электродов и материалов подложки. Также необходимы соответствующие и надежные протоколы испытаний на стабильность, которым исследователи должны подвергать свои солнечные элементы, позволяющие напрямую сравнивать полученные результаты с приведенными в литературе данными. До сих пор в научных публикациях отсутствует последовательность в принятых методах измерениях стабильности, что препятствует более глубокому пониманию механизмов деградации, приводящих к отказу устройства. Однако, учитывая уже достигнутый прогресс и быстрое развитие этой технологии, можно с уверенностью сказать, что оставшиеся проблемы будут вскоре решены, что будет способствовать немедленному выходу данной технологии на рынок.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

[1] https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf.

[2] Shockley W., Queisser H.J. J. Appl. Phys. 1961, 32, 510.

[3] **Rühle S.** Sol. Energy, 2016, 130, 139.

[4] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. J. Amer. Chem. Soc., 2009, 131, 6050.

[5] 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. Sci. Rep., 2012, 2, 591.

[6] Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. Science 2012, 338, 643.

[7] Fakharuddin A., Vasilopoulou M., Soultati A., Haider M.I., Briscoe J., Fotopoulos V., Di Girolamo D., Davazoglou D., Chroneos A., Yusoff A.R.b.M., Abate A., Schmidt-Mende L., Nazeeruddin M.K. Solar RRL, 2021, 5, 2000555.

[8] Yusoff A.R.b.M., Vasilopoulou M., Georgiadou D.G., Palilis L.C., Abate A., Nazeeruddin M.K. Energy Environ. Sci., 2021, 14, 2906.

[9] Igci C., Kanda H., Yoo S.-M., Sutanto A.A., Syzgantseva O.A., Syzgantseva M.A., Jankauskas V., Rakstys K., Mensi M., Kim H., Asiri A.M., Nazeeruddin M.K. Solar RRL, 2021, 2100667. https://doi.org/10.1002/ solr.202100667

[10] Urieta-Mora J., García-Benito I., Illicachi L.A., Calbo J., Aragó J., Molina-Ontoria A., Ortí E., Martín N., Nazeeruddin M.K. Solar RRL, 2021, 5, 2100650.

[11] Huang L., Xing Z., Tang X., Li D., Meng X., Hu X., Hu T., Chen Y. J. Mater. Chem A, 2021, 9, 16178.

[12] Yang S., Han Q., Wang L., Zhou Y., Yu F., Li C., Cai X., Gao L., Zhang C., Ma T. Chem. Eng. J., 2021, 426, 131838.

[12] Bi H., Liu B., He D., Bai L., Wang W., Zang Z., Chen J. Chem. Eng. J., 2021, 418, 129375.

[13] Song P., Shen L., Zheng L., Liu K., Tian W., Chen J., Luo Y., Tian C., Xie L., Wei Z. Nano Sel., 2021, 2, 1779.

[14] Du Y., Wu J., Zhang X., Zhu Q., Zhang M., Liu X., Zou Y., Wang S., Sun W. J. Energy Chem., 2021, 52, 84.

[15] Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Nature 2013, 499, 316.

[16] Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. Nature, 2013, 501, 395.

[17] Jung E.H., Jeon N.J., Park E.Y., Moon C.S., Shin T.J., Yang T.-Y., Noh J.H., Seo J. Nature, 2019, 567, 511.

[18] Reese M.O., Gevorgyan S.A., Jørgensen M., Bundgaard E., Kurtz S.R., Ginley D.S., Olson D.C., Lloyd M.T., Morvillo P., Katz E.A., Elschner A. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2011, 95, 1253. [19] Yang X., Yan X., Wang W., Zhu X., Li H., Ma W.C. Org. Electron., 2016, 34, 79.

[20] Liu Y., Xie C., Tan W., Liu X., Yuan Y., Xie Q., Li Y., Gao Y. Org. Electron., 2019, 71, 123.

[21] Rolston N., Bush K.A., Printz A.D., Gold-Parker A., Ding Y., Toney M.F. Adv. Energy Mater., 2018, 8, 1802139.

[22] Calado P., Telford A.M., Bryant D., Li X., Nelson J., O'Regan B.C., Barnes P.R.F. Nat. Commun., 2016, 7, 13831.

[23] Frost J.M., Butler K.T., Brivio F., Hendon C.H., van Schilfgaarde M., Walsh A. Nano Lett., 2014, 14, 2584.

[24] Schmidt-Mende L., Dyakonov V., Olthof S., Ünlü F., Trong Lê K.M., Mathur S., Karabanov A.D., Lupascu D.C., Herz L.M., Hinderhofer A., Schreiber F., Chernikov A., Egger D.A., Shargaieva O., Cocchi C., Unger E., Saliba M., Byranvand M.M., Kroll M., Nehm F., Leo K., Redinger A., Höcker J., Kirchartz T., Warby J., Gutierrez-Partida E., Neher D., Stolterfoht M., Würfel U., Unmüssig M., Herterich J., Baretzky C., Mohanraj J., Thelakkat M., Maheu C., Jaegermann W., Mayer T., Rieger J., Fauster T., Niesner D., Yang F., Albrecht S., Riedl T., Fakharuddin A., Vasilopoulou M., Vaynzof Y., Moia D., Maier J., Franckevičius M., Gulbinas V., Kerner R.A., Zhao L., Rand B.P., Glück N., Bein T., Matteocci F., Castriotta L.A., Di Carlo A., Scheffler M., Draxl C. APL Materials, 2021, 9, 109202.

[25] 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. Sci. Rep., 2012, 2, 591.

[26] Duong T., Pham H., Kho T.C., Phang P., Fong K.C., Yan D., Yin Y., Peng J., Mahmud M.A., Gharibzadeh S., Nejand B.A., Hossain I.M., Khan M.R., Mozaffari N., Wu Y., Shen H., Zheng J., Mai H., Liang W., Samundsett C., Stocks M., McIntosh K., Andersson G.G., Lemmer U., Richards B.S., Paetzold U.W., Ho-Ballie A., Liu Y., Macdonald D., Blakers A., Wong-Leung J., White T., Weber K., Catchpole K. Adv. Energy Mater., 2020, 10, 1903553.

[27] Krishna A., Grimsdale A.C. J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 16446.

[28] Yang C., Shan X., Xie T. Photonics, 2020, 7, 47.

[29] De Wolf S., Holovsky J., Moon S.J., Löper P., Niesen B., Ledinsky M., Haug F.J., Yum J.H., Ballif C. J. Phys. Chem. Lett., 2014, 5, 1035.

[30] Chen W., Zhou Y., Chen G., Wu Y., Tu B., Liu F.-Z., Huang L., Ng A.M.C., Djurišić A.B., He Z. Adv. Energy Mater., 2019, 9, 1803872.

[31] Collavini S., Völker S.F., Delgado J.L. Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 9757.

[32] Mei A., Li X., Liu L., Ku Z., Liu T., Rong Y., Xu M., Hu M., Chen J., Yang Y., Grätzel M., Han H. Science, 2014, 345, 295.

[33] Wang Q., Zhang W., Zhang Z., Liu S., Wu J., Guan Y., Mei A., Rong Y., Hu Y., Han H. Adv. Energy Mater. 2020, 10, 1903092.

[34] Im J.H., Lee C.R., Lee J.W., Park S.W., Park N.G. Nanoscale, 2011, 3, 4088.

[35] Lopez-Varo P., Jiménez-Tejada J.A., García-Rosell M., Ravishankar S., Garcia-Belmonte G., Bisquert J., Almora O. Adv. Energy Mater., 2018, 8, 1702772.

[36] Yang D., Yang R., Wang K., Wu C., Zhu X., Feng J., Ren X., Fang G., Priya S., (Frank) Liu S. Nat. Commun., 2018, 9, 3239.

[37] Docampo P., Ball J.M., Darwich M., Eperon G.E., Snaith H.J. Nat. Commun., 2013, 4, 2761.

[38] Tang J., Jiao D., Zhang L., Zhang X., Xu X., Yao C., Wu J., Lan Z. Sol. Energy, 2018, 161, 100.

[39] Eperon G.E., Stranks S.D., Menelaou C., Johnston M.B., Herz L.M., Snaith H.J. Energy Environ. Sci., 2014, 7, 982.

[40] Sha W.E.I., Ren X., Chen L., Choy W.C.H. Appl. Phys. Lett., 2015, 106, 221104.

[41] Habisreutinger S.N., Leijtens T., Eperon G.E., Stranks S.D., Nicholas R.J., Snaith H.J. Nano Lett., 2014, 14, 5561.

[42] Zhou H., Shi Y., Dong Q., Zhang H., Xing Y., Wang K., Du Y., Ma T. J. Phys. Chem. Lett., 2014, 5, 3241
[43] Han H., Bach U., Cheng Y.-B., Caruso R.A., MacRae C. Appl. Phys. Lett., 2009, 94, 103102.

[44] He Q., Yao K., Wang X., Xia X., Leng S., Li F. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 41887.

[45] Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G. Acc. Chem. Res., 2015, 48, 2791.

[46] Zhang X., Shen J.-X., Van de Walle C.G. Adv. Energy Mater., 2020, 10, 1902830.

[47] Kieslich G., Sun S., Cheetham A.K. Chem. Sci., 2014, 5, 4712.

[48] Hossain M.I., Alharbi F.H., Tabet N. Sol. Energy, 2015, 120, 370.

[49] Zuo C., Ding L. Small, 2015, 11, 5528.

[50] Chatterjee S., Pal A.J. J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 1428.

[51] Conings B., Drijkoningen J., Gauquelin N., Babayigit A., D'Haen J., D'Olieslaeger L., Ethirajan A., Verbeeck J., Manca J., Mosconi E., Angelis F.D., Boyen H.-G. Adv. Energy Mater., 2015, 5, 1500477.

[52] Horantner M.T., Leijtens T., Ziffer M.E., Eperon G.E., Christoforo M.G., McGehee M.D., Snaith H.J. ACS Energy Lett., 2017, 2, 2506.

[53] Nejand B.A., Ahmadi V., Gharibzadeh S., Shahverdi H.R. ChemSusChem, 2016, 9, 302.

[54] Guo Y., Lei H., Xiong L., Li B., Fang G. J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 2157.

[55] Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S.I. Nat. Mater., 2014, 13, 897.

[56] Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. Nature, 2015, 517, 476.

[57] Saliba M., Matsui T., Seo J.-Y., Domanski K., Correa-Baena J.-P., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Tress W.R., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M. Energy Environ. Sci., 2016, 9, 1989.

[58] Saliba M., Matsui T., Domanski K., Seo J.-Y., Ummadisingu A., Zakeeruddin S.M., Correa-Baena J.-P., Tress W.R., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M. Science, 2016, 354, 206.

[59] Patil J.V., Mali S.S., Hong C.K. Solar RRL, 2020, 4, 2000164.

[60] Lan C., Zhou Z., Wei R., Ho J.C. Mater. Today Energy, 2019, 11, 61.

[61] Zheng Y., Niu T., Ran X., Qiu J., Li B., Xia Y., Chen Y., Huang W. J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 13860.

[62] Yan J., Qiu W., Wu G., Heremans P., Chen H. J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 11063.

[63] Chowdhury T.H., Akhtaruzzaman M., Kayesh M.E., Kaneko R., Noda T., Lee J.-J., Islam A. Sol. Energy, 2018, 171, 652.

[64] Eperon G.E., Paterno G.M., Sutton R.J., Zampetti A., Haghighirad A.A., Cacialli F., Snaith H.J. J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 19688.

[65] Smith I.C., Hoke E.T., Solis-Ibarra D., McGehee M.D., Karunadasa H.I. Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 11232.

[66] Blancon J.C., Tsai H., Nie W., Stoumpos C.C., Pedesseau L., Katan C., Kepenekian M., Soe C.M., Appavoo K., Sfeir M.Y., Tretiak S., Ajayan P.M., Kanatzidis M.G., Even J., Crochet J.J., Mohite A.D. Science, 2017, 355, 1288.

[67] Stoumpos C.C., Cao D.H., Clark D.J., Young J., Rondinelli J.M., Jang J.I., Hupp J.T., Kanatzidis M.G. Chem. Mater., 2016, 28, 2852.

[68] Ishihara T., Lumin J. 1994, 60, 269.

[69] Yang Y., Ostrowski D.P., France R.M., Zhu K., Van De Lagemaat J., Luther J.M., Beard M.C. Nat. Photonics, 2016, 10, 53.

[70] Hirasawa M., Ishihara T., Goto T., Uchida K., Miura N. Phys. B, 1994, 201, 427.

[71] Hong X., Ishihara T., Nurmikko A. Phys. Rev. B, 1992, 45, 6961.

[72] Cho J., Choi Y.H., O'Loughlin T.E., De Jesus L., Banerjee S. Chem. Mater., 2016, 28, 6909.

[73] Zhang T., Dar M.I., Li G., Xu F., Guo N., Gratzel M., Zhao Y. Sci. Adv., 2017, 3, e1700841.

[74] Quan L.N., Yuan M., Comin R., Voznyy O., Beauregard E.M., Hoogland S., Buin A., Kirmani A.R.,

Zhao K., Amassian A., Kim D.H., Sargent E.H. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 2649.

[75] Liu J., Leng J., Wu K., Zhang J., Jin S. J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 1432.

[76] Cohen B.-E., Wierzbowska M., Etgar L. Adv. Funct. Mater., 2017, 27, 1604733.

[77] Wang Z., Lin Q., Chmiel F.P., Sakai N., Herz L.M., Snaith H.J. Nat. Energy, 2017, 6, 17135.

[78] Li N., Zhu Z., Chueh C.-C., Liu H., Peng B., Petrone A., Li X., Wang L., Jen A.K.Y. Adv. Energy Mater., 2017, 7, 1601307.

[79] Grancini G., Roldán-Carmona C., Zimmermann I., Mosconi E., Lee X., Martineau D., Narbey S., Oswald F., De Angelis F., Graetzel M., Nazeeruddin M.K. Nat. Commun. 2017, 1, 8, 15684. [80] Wong K.H., Ananthanarayanan K., Heinemann M.D., Luther J., Balaya P. Sol. Energy, 2012, 86, 3190. [81] Chen W., Zhou Y., Wang L., Wu Y., Tu B., Yu B., Liu F., Tam H.-W., Wang G., Djurišić A.B., Huang L., He Z. Adv. Mater., 2018, 30, 1800515. [82] Chaudhary N., Chaudhary R., Kesari J.P., Patra A., Chand S. J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 11886. [83] Terán-Escobar G., Pampel J., Caicedo J.M., Lira-Cantú M. Energy Environ. Sci., 2013, 6, 3088. [84] Park B.-W., Kedem N., Kulbak M., Lee D.Y., Yang W.S., Jeon N.J., Seo J., Kim G., Kim K.J., Shin T.J., Hodes G., Cahen D., Seok S.I. Nat. Commun., 2018, 9, 3301. [85] LaMer V.K., Dinegar R.H. J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 4847. [86] Zhai W., Lin J., Li Q., Zheng K., Huang Y., Yao Y., He X., Li L., Yu C., Liu C., Fang Y., Liu Z., Tang C. Chem. Mater., 2018, 30, 3714. [87] Kesari Y., Athaale A. Mater. Lett., 2015, 159, 87. [88] Jancik J., Prochazkova A.J., Scharber M.C., Kovalenko A., Masilko J., Sariciftci N.S., Weiter M., Krajcovic J. Cryst. Growth Des., 2020, 20, 1388. [89] Abate A., Giordano F., Baena J.C., Decoppet J. Sci. Adv., 2016, 2, e1501170. [90] Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. Science, 2015, 348, 1234. [91] Lee J.W., Lee T.Y., Yoo P.J., Grätzel M., Mhaisalkar S., Park N.G. J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 9251. [92] Yang M., Guo R., Kadel K., Liu Y., O'Shea K., Bone R., Wang X., He J., Li W. J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 19616. [93] Hou X., Zhou J., Huang S., Ou-Yang W., Pan L., Chen X. Chem. Eng. J., 2017, 330, 947. [94] Tonui P., Oseni S.O., Sharma G., Yan Q., Mola G.T. Renewable Sustainable Energy Rev., 2018, 91, 1025. [95] Gardner K.L., Tait J.G., Merckx T., Qiu W., Paetzold U.W., Kootstra L., Jaysankar M., Gehlhaar R., Cheyns D., Heremans P., Poortmans J. Adv. Energy Mater., 2016, 6, 1600386. [96] Liao K., Li C., Xie L., Yuan Y., Wang S., Cao Z., Ding L., Hao F. Nano-Micro Lett., 2020, 12, 156. [97] Yang Z., Zhang S., Li L., Chen W. J. Materiomics, 2017, 3, 231. [98] Stranks S.D., Nayak P.K., Zhang W., Stergiopoulos T., Snaith H.J. Angew. Chem., Int. Ed., 2015, 54, 3240. [99] Song T.-B., Chen Q., Zhou H., Jiang C., Wang H.-H., (M.) Yang Y., Liu Y., You J., Yang Y. J. Mater. Chem. A., 2015, 3, 9032. [100] Zhou H., Chen Q., Yang Y. MRS Bull., 2015, 40, 667. [101] Chen Q., Zhou H., Hong Z., Luo S., Duan H.-S., Wang H.-H., Liu Y., Li G., Yang Y. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 622. [102] Prakasam M., Viraphong O., Cambon O., Largeteau A. Chapter 15 – Hydrothermal Crystal Growth and Applications, in: N.P. Bansal, M. Kusnezoff, K. Shimamura (Eds.), Advances in Solid Oxide Fuel Cells and Electronic Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., 2015, pp.151–156. [103] Feng S.-H., Li G.-H. Chapter 4 – Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, in: R. Xu, Y. Xu (Eds.), Modern Inorganic Synthetic Chemistry, Elsevier B.V., 2017, pp. 73–104. [104] Laudise R.A. Chem. Eng. News, 1987, 65, 30.

- [105] **Cundy S., Cox P.A.** Chem. Rev., 2003, 103, 663.
- [106] Kagan C.R., Mitzi D.B., Dimitrakopoulos C.D. Science, 1999, 286, 945.

[107] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6050.

[108] Cao Q., Yang S., Gao Q., Lei L., Yu Y., Shao J., Liu Y. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 7854.

[109] Li Z., Li P., Chen G., Cheng Y., Pi X., Yu X., Yang D., Han L., Zhang Y., Song Y. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12, 39082.

[110] Quinto C., Linares A., Llarena E., Montes C., González O., Molina D., Pío A., Ocaña L., Friend M., Cendagorta M. Screen Printing for Perovskite Solar Cells Metallization, 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2015, pp. 1144–1148.

[111] Kim Y.Y., Yang T.-Y., Suhonen R., Kemppainen A., Hwang K., Jeon N.J. Nat. Commun., 2020, 11, 5146.

[112] Wang Y., Duan C., Lv P., Ku Z., Lu J., Huang F., Cheng Y.-B. Natl. Sci. Rev., 2021, 8, nwab075.

[113] Kogo A., Sanehira Y., Ikegami M., Miyasaka T. J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 20952–20957.

[114] Wu W.-Q., Huang F., Chen D., Cheng Y.-B., Caruso R.A. Adv. Funct. Mater., 2015, 25, 3264–3272.

[115] Qin P., Domanski A.L., Chandiran A.K., Berger R., Butt H.-J., Dar M.I., Moehl T., Tetreault N., Gao P., Ahmad S., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Nanoscale, 2014, 6, 1508–1514.

[116] Wang J.T.W., Ball J.M., Barea E.M., Abate A., Alexander-Webber J.A., Huang J., Saliba M., Sero I.M., Bisquert J., Snaith H.J., Nicholas R.J. Nano Lett., 2014, 14, 724–730.

[117] Chandiran A.K., Yella A., Mayer M.T., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Adv. Mater., 2014, 26, 4309–4312.

[118] Han G.S., Chung H.S., Kim B.J., Kim D.H., Lee J.W., Swain B.S., Mahmood K., Yoo J.S., Park N.G., Lee J.H., Jung H.S. J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 9160–9164.

[119] Ogomi Y., Kukihara K., Qing S., Toyoda T., Yoshino K., Pandey S., Momose H., Hayase S. ChemPhysChem, 2014, 15, 1062–1069.

[120] Ebrahimi M., Kermanpur A., Atapour M., Adhami S., Heidari R.H., Khorshibi E., Irannejad N., Rezaie B. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2020, 208, 110407.

[121] Mali S.S., Shim C.S., Park H.K., Heo J., Patil P.S., Hing C.K. Chem. Mater., 2015, 27, 1541–1551.
 [122] Chandiran A.K., Yella A., Mayer M.T., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Adv. Mater., 2014, 26, 4309–4312.

[123] Dong H., Guo X., Li W., Wang L. RSC Adv., 2014, 4, 60131–60134.

[124] Javed H.M.A., Ahmad M.I., Que W., Qureshi A.A., Sarfaraz M., Hussain S., Iqbal M.Z., Zubair M., Shahid N.M., Al Garni T.S. Surfaces and Interfaces, 2021, 23, 101033.

[125] Han G.S., Chung H.S., Kim B.J., Kim D.H., Lee J.W., Swain B.S., Mahmood K., Yoo J.S., Park N.G., Lee J.H., Jung H.S., Mater J. Chem. A, 2015, 3, 9160–9164.

[126] Zhu Z., Ma J., Wang Z., Mu C., Fan Z., Du L., Bai Y., Fan L., Yan H., Phillips D.L., Yang S., Am J. Chem. Soc., 2014, 136, 3760–3763.

[127] Chavan R.D., Tavakoli M.M., Prochowicz D., Yadav P., Lote S.S., Bhoite S.P., Nimbalkar A., Hong C.K. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12, 7, 8098–8106.

[128] Dong J., Zhao Y., Wei H., Xiao J., Xu X., Luo J., Xu J., Li D., Luo Y., Meng Q. Chem. Commun., 2014, 50, 13381–13384.

[129] Mahmood K., Swain B.S., Amassian A. Nanoscale, 2015, 7, 12812–12819.

[130] Zhao X., Shen H., Sun R., Luo Q., Li X., Zhou Y., Tai M., Li J., Gao Y., Li X., Lin H. Sol. RRL, 2018, 1700194.

[131] Mahmood K., Swain B.S., Amassian A. Adv. Energy Mater., 2015, 5, 1500568.

[132] Li S., Zhang P., Chen H., Wang Y., Liu D., Wu J., Sarvari H., Chen Z.D. J. Power Sources, 2017, 342, 990–997.

[133] Liu Q., Qin M.-C., Ke W.-J., Zheng X.L., Chen Z., Qin P.-L., Xiong L.B., Lei H.W., Wan J.-W., Wen J., Yang G., Ma J.-J., Zhang Z.-Y., Fang G.-J. Adv. Funct. Mater., 2016, 26, 6069–6075.

[134] Roose B., Baena J.-P.C., Gödel K.C., Graetzel M., Hagfeldt A., Steiner U., Abate A. Nano Energy, 2016, 30, 517–522.

[135] Roose B., Johansen C.M., Dupraz K., Jaouen T., Aebi P., Steiner U., Abate A. J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 1850.

[136] Guo Q., Wu J., Yang Y., Liu X., Lan Z., Lin J., Huang M., Wei Y., Dong J., Jia J., Huang Y. Research, 2019, 2019, 4049793.

[137] Wang Q., Peng C., Du L., Li H., Zhang W., Xie J., Qi H., Li Y., Tian L., Huang Y. Adv. Mater. Interfaces, 2020, 7, 1901866.

[138] Song J., Li G., Wang D., Sun W., Wu J., Lan Z. Sol. RRL, 2020, 4, 1900558.

[139] Jung K.-H., Seo J.-Y., Lee S., Shin H., Park N.-G. J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 24790–24803.

[140] Aydin E., De Bastiani M., De Wolf S. Adv. Mater., 2019, 31, e1900428.

[141] Wang K., Olthof S., Subhani W.S., Jiang X., Cao Y., Duan L., Wang H., Du M., (Frank) Liu S. Nano Energy, 2020, 68, 104289.

[142] Zheng M., Xu W., Yuan H.C., Wu J. J. Alloys Compd., 2020, 823, 153730.

[143] Aristidou N., Sanchez-Molina I., Chotchuangchutchaval T., Brown M., Martinez L., Rath T., Haque S.A. Angew. Chemie. Int. Ed., 2015, 54, 8208–8212.

[144] Calil L., Kazim S., Gratzel M., Ahmad S. Angewandte Chemie, 2016, 55, 14522–14545.

[145] 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. Sci. Rep., 2012, 1–7.

[146] Snaith H.J., Grätzel M. Appl. Phys. Lett., 2006, 89, 262114.

[147] Tavakoli M.M., Tress W., Milić J.V., Kubicki D., Emsley L., Grätzel M. Energy Environ. Sci., 2018, 11, 3310–3320.

[148] Saliba M., Matsui T., Seo J.Y., Domanski K., Correa-Baena J.-P., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Tress W., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M. Energy Environ. Sci., 2016, 9, 1989–1997.

[149] Jeon N.J., Lee H.G., Kim Y.C., Seo J., Noh J.H., Lee J., Seok S.I. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 22, 7837–7840.

[150] Heo J.H., Im S.H., Noh J.H., Mandal T.N., Lim C.-S., Chang J.A., Lee Y.H., kim H.J., Sarkar A., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Seok S.I. Nat. Photonics, 2013, 7, 486–491.

[151] Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. Science, 2015, 348, 1234–1237.
 [152] Ranjan R., Usmani B., Ranjan S., Weerasinghe H.C., Singh A., Garg A., Gupta R.K. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2019, 202, 110130.

[153] Chavan R.D., Yadav P., Tavakoli M.M., Prochowicz D., Nimbalkar A., Bhoite S.P., Bhosale P.N., Hong C.K. Sustainable Energy Fuels, 2020, 4, 843.

[154] Qin P., Tetreault N., Dar M.I., Gao P., McCall K.L., Rutter S.R., Ogier S.D., Forrest N.D., Bissett J.S., Simms M.J., Page A.J., Fisher R., Grätzel M., Nazeeruddin M. Adv. Energy Mater., 2014, 5, 1400980.

[155] Do K., Choi H., Lim K., Jo H., Cho J.W., Nazeeruddin M.K., Ko J. Chem. Commun., 2014, 50, 10971–10974.

[156] Rakstys K., Abate A., Dar A., Gao P., Jankauskas V., Jacopin G., Kamarauskas E., Kazim S., Ahmad S., Grätzel M., Nazeeruddin M.K. J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 51, 16172–16178.

[157] Liu X., Ding X., Ren Y., Yang Y., Ding Y., Liu X., Alsaedi A., Hayat T., Yao J., Dai S. J. Mater. Chem. C, 2018, 6, 12912–12918.

[158] Zhang F., yang X., Cheng M., Wang W., Sun L. Nano Energy, 2016, 20, 108–116.

[159] Chiang Y.H., Chou H.-H., Cheng W.-T., Li Y.-R., Yeh C.-Y., Chen P. ACS Energy Lett., 2018, 3, 7, 1620–1626.

[160] Li G., Deng K., Dou Y., Liao Y., Wang D., Wu J., Lan Z. Solar Energy, 2019, 193, 111–117.

[161] Baskir A., Shukla S., Bashir R., Patidar R., Bruno A., Gupta D., Satti M.S., Akhter Z. Solar Energy, 2020, 196, 367–378.

[162] Fakharuddin A., Vasilopoulou M., Soultati A., Haider M.I., Briscoe J., Fotopoulos V., Di Girolamo D., Davazoglou D., Chroneos A., Yusoff A.R.b.M., Abate A., Schmidt-Mende L., Nazeeruddin M.K. Solar RRL, 2021, 5, 2000555.

[163] Lee J.-W., Seo D.-J., Cho A.-N., Park N.-G. Adv. Mater., 2014, 26, 4991.

[164] Haque M.A., Sheikh A.D., Guan X., Wu T. Adv. Energy Mater., 2017, 7, 1602803.

[165] Timasi N., Tafazoli S., Nouri E., Mohammadi M.R., Li Y. Photochem. Photobiol. Sci., 2019, 18, 1228.

[166] Zuo L., Dong S., De Marco N., Hsieh Y., Bae S. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 15710.

[167] Fang X., Wu Y., Lu Y., Sun Y., Zhang S., Zhang J., Zhang W., Yuan N., Ding J. J. Mater. Chem. C, 2017, 5, 842.

[168] Fang X., Wu Y., Lu Y., Sun Y., Zhang S., Zhang J., Zhang W., Yuan N., Ding J. J. Mater. Chem. C, 2017, 5, 842.

[169] Liu J., Gao C., He X., Ye Q., Ouyang L., Zhuang D., Liao C., Mei J., Lau W. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 24008

[170] Lee J.-W., Kim D.-H., Kim H.-S., Seo S.-W., Cho S.M., Park N.-G. Adv. Energy Mater., 2015, 5, 1501310.

[171] Johnson M., Baryshev S.V., Thimsen E., Manno M., Zhang X., Veryovkin I.V., Leighton C., Aydil E.S. Energy Environ. Sci., 2014, 7, 1931.

[172] Cao J., Tao S.X., Bobbert P.A., Wong C.-P., Zhao N. Adv. Mater., 2018, 30, 1707350.

[173] Wang Y., Zhang T., Kan M., Zhao Y. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 12345.

[174] Trots D.M., Myagkota S.V. J. Phys. Chem. Solids, 2008, 69, 2520.

[175] Yadav P., Dar M.I., Arora N., Alharbi E.A., Giordano F., Zakeeruddin S.M., Grätzel M. Adv. Mater., 2017, 29, 1701077.

[176] Yi C., Luo J., Meloni S., Boziki A., Ashari-Astani N., Grätzel C., Zakeeruddin S.M., Röthlisberger U., Grätzel M. Energy Environ. Sci., 2016, 9, 656.

[177] Nam J.K., Chai S.U., Cha W., Choi Y.J., Kim W., Jung M.S., Kwon J., Kim D., Park J.H. Nano Lett., 2017, 17, 2028.

[178] Bu T., Liu X., Zhou Y., Yi J., Huang X., Luo L., Xiao J., Ku Z., Peng Y., Huang F., Cheng Y.-B., Zhong J. Energy Environ. Sci., 2017, 10, 2509.

[179] Jacobsson T.J., Correa-Baena J.-P., Anaraki E.H., Philippe B., Stranks S.D., Bouduban M.E.F., Tress W., Schenk K., Teuscher J., Moser J.-E., Rensmo H., Hagfeldt A. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 10331.

[180] Kumar V., Barbe J., Schmidt W.L., Tsevas K., Ozkan B., Handley C.M., Freeman C.L., Sinclair D.C., Reaney I.M., Tsoi W.C., Dunbar A., Rodenburg C. J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 23578.

[181] Luo Y., Aharon S., Stuckelberger M., Magaña E., Lai B., Bertoni M.I., Etgar L., Fenning, D.P. Adv. Funct. Mater., 2018, 28, 1706995.

[182] Ma Q., Huang S., Chen S., Zhang M., Lau C.F.J., Lockrey M.N., Mulmudi H.K., Shan Y., Yao J., Zheng J., Deng X., Catchpole K., Green M.A., Ho-Baillie A.W.Y. J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 19642.

[183] Chen Q., Zhou H., Song T.-B., Luo S., Hong Z., Duan H.-S., Dou L., Liu Y., Yang Y. Nano Lett., 2014, 14, 4158.

[184] Wang L., McCleese C., Kovalsky A., Zhao Y., Burda C. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 12205.

[185] Haruyama J., Sodeyama K., Han L., Tateyama Y. J. Phys. Chem. Lett., 2014, 5, 2903.

[186] Buin A., Pietsch P., Xu J., Voznyy O., Ip A.H., Comin R., Sargent E.H. Nano Lett., 2014, 14, 6281.

[187] Song Z., Watthage S.C., Phillips A.B., Tompkins B.L., Ellingson R.J., Heben M.J. Chem. Mater., 2015, 27, 4612.

[188] Choi H., Jeong J., Kim H.B., Kim S., Walker B., Kim G.H., Kim J.Y. Nano Energy, 2014, 7, 80.

[189] Li Z., Yang M., Park J.-S., Wei S.-H., Berry J.J., Zhu K. Chem. Mater., 2016, 28, 284.

[190] Xu Z., Zeng L.g., Hu J., Wang Z., Zhang P., Brabec C.J., K. Forberich, Mai Y., Guo F. Nano Energy, 2022, 91, 106658.

[191] Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Il Seok S. Nat. Mater., 2014, 13, 897–903.

[192] Chao L., Niu T., Gao W., Ran C., Song L., Chen Y., Huang W. Adv. Mater., 2021, 33, 2005410.

[193] Matteocci F., Razza S., Di Giacomo F., Casaluci S., Mincuzzi G., Brown T.M., D'Epifanio A., Licoccia S., Di Carlo A. Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 3918.

[194] Razza S., Di Giacomo F., Matteocci F., Cina L., Palma A.L., Casaluci S., Cameron P., D'epifanio A., Licoccia S., Reale A. J. Power Sources, 2015, 277, 286.

[195] Seo J., Park S., Kim Y.C., Jeon N.J., Noh J.H., Yoon S.C., Seok S.I. Energy Environ. Sci., 2014, 7, 2642.

[196] Heo J.H., Han H.J., Kim D., Ahn T.K., Im S.H. Energy Environ. Sci., 2015, 8, 1602.

[197] Priyadarshi A., Haur L.J., Murray P., Fu D., Kulkarni S., Xing G., Sum T.C., Mathews N., Mhaisalkar S.G. Energy Environ. Sci., 2016, 9, 3687.

[198] Wang Y., Wu T., Barbaud J., Kong W., Cui D., Chen H., Yang X., Han L. Science, 2019, 365, 687–691.

[199] Hu Y., Si S., Mei A., Rong Y., Liu H., Li X., Han H. Solar RRL, 2017, 1, 1600019.

[200] Inzani K., Nematollahi M., Vullum-Bruer F., Grande T., Reenaas T.W., Selbach S.M. Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 9232–9245.

[201] Tirado J., Vásquez-Montoya M., Roldán-Carmona C., Ralaiarisoa M., Koch N., Nazeeruddin M.K., Jaramillo F. ACS Appl. Energy Mater., 2019, 2, 4890–4899.

[202] Guo H., Huang X., Pu B., Yang J., Chen H., Zhou Y., Yang J., Li Y., Wang Z., Niu X. RSC Adv., 2017, 7, 50410–50419.

[203] Cheacharoen R., Rolston N., Harwood D., Bush K.A., Dauskardt R.H., Mc Gehee M.D. Energy Environ. Sci., 2018, 11, 144–150.

[204] Extance A. Nature, 2019, 570, 429–432.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

НАСИРУДДИН Мохаммад – адъюнкт-профессор, Институт химических наук и инженерии, Федеральная политехническая школа Лозанны (EPFL).

ВАСИЛОПУЛУ Мария — научный сотрудник, Институт нанонауки и нанотехнологий, Национальный центр научных исследований "Demokritos".