

СТРУКТУРНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ CsPbI_3 , ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ДОБАВЛЕНИЕМ ИОДИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Э. А. Захидов¹, Ш. К. Нематов², А. А. Сапарбаев^{1,2,3*}, Л. Р. Нурумбетова^{1,3},
Б. Г. Хидиров^{1,3}, А. Ю. Тургунбоев^{1,3}

УДК 535.34:549.641

¹ Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан;

e-mail: saparbaevaziz83@gmail.com, ezakhidov@hotmail.com

² Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан

³ Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,
Ташкент, Узбекистан

(Поступила 24 января 2023)

Неорганические перовскиты на основе триодиода цезия-свинца (CsPbI_3) остаются наиболее перспективным материалом для изготовления перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) за счет оптимальной ширины запрещенной зоны ~1.72 эВ и высокого коэффициента поглощения света. Помимо этого для кубической структуры CsPbI_3 , так называемой черной фазы. Для образования такой структуры при относительно низких температурах требуется добавление иодистоводородной кислоты (НІ) в раствор перовскита, из которого она готовится. Изучены структурные, морфологические, оптические и фотоэлектрические параметры солнечных элементов CsPbI_3 при различных концентрациях (добавленном количестве) кислоты НІ. Описаны важнейшие характеристики ПСЭ из CsPbI_3 с максимальной эффективностью 8.85 %, полученные при концентрации НІ-кислоты 66 мкл/мл.

Ключевые слова: перовскит, иодид свинца, солнечные элементы, иодистоводородная кислота.

Caesium-lead-triiodide (CsPbI_3) – based inorganic perovskites are the most perspective material for production of perovskite solar cells (PSC) due to the optimal width of energy gap in them, about 1.72 eV and high light absorption coefficient. The latter is the characteristic of the cubic structure of CsPbI_3 , called the black phase. To form such a structure at relatively low temperatures, it is required to add hydroiodic acid (HI) to the perovskite solution from which the structure is prepared. Structural, morphological, optical and photoelectrical parameters of CsPbI_3 solar cells at various concentrations (added quantity) of HI acid have been studied. The most important characteristics of CsPbI_3 – based PSC with maximum efficiency of 8.85% obtained at HI acid concentration of 66 $\mu\text{l/ml}$ are described.

Keywords: perovskite, lead iodide, solar elements, HI acide.

Введение. В настоящее время интерес к солнечным элементам на основе неорганических перовскитов растет, поскольку они обладают высоким коэффициентом поглощения, широким оптическим полем устройства и низкой плотностью, что делает их привлекательными для применения в фотовольтаике [1—3]. Высокая эффективность, простота и низкая стоимость изготовления также выгодно отличают технологии перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) от других фотоэлектрических технологий [4, 5]. Дополнительными преимуществами перовскитов являются большая длина диффузии но-

STRUCTURAL AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF CsPbI_3 PEROVSKITE SOLAR ELEMENTS MADE WITH HYDRIODIC ACID ADDING

E. A. Zakhidov¹, Sh. K. Nematov², A. A. Saparbaev^{1,2,3*}, L. R. Nurumbetova^{1,3}, B. G. Khidirov^{1,3},
A. Yu. Turgunboev^{1,3} (¹Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan; e-mail: saparbaevaziz83@gmail.com, ezakhidov@hotmail.com;

²Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan; ³Islam Karimov Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan)

сителей заряда [6], высокая подвижность электронов [7] и оптимальная ширина запрещенной зоны [8]. Эффективность преобразования энергии (ЭПЭ) ПСЭ в 2009 г. не превышала 3.8 % [9], в настоящее время она достигла 25.5 % [10].

Структуру перовскитов можно представить общей формулой ABX_3 , где A — органический катион (обычно метиламмоний $[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]$ или формамидиний $[\text{CHNH}_3^+]$), B — ион двухвалентного металла (обычно Pb^{2+} или Sn^{2+}), X — один или смешанный галогенид-ион (Cl^- , Br^- или I^-) [11, 12]. Несмотря на указанные преимущества, ПСЭ не достигли стадии коммерциализации главным образом из-за проблем со стабильностью [13]. Это обусловлено тем, что органические катионы, подобные CH_3NH_3^+ , являются основной причиной низкой стабильности ПСЭ [14]. Поэтому в последнее время предприняты попытки создать альтернативные типы ПСЭ, заменив органический катион неорганическим [15]. В [16—19] сообщалось о ПСЭ с использованием неорганических перовскитов CsPbBr_3 , CsPbI_2Br , CsPbIBr_2 и CsPbI_3 . Среди доступных в настоящее время неорганических перовскитов триiodид цезия-свинца (CsPbI_3) рассматривается как один из наиболее перспективных материалов в качестве активного слоя ПСЭ с шириной запрещенной зоны 1.72 эВ и высоким коэффициентом поглощения [20]. Таким образом, CsPbI_3 привлекает внимание как материал нового поколения для фотоэлектрического преобразования [21].

Перовскит CsPbI_3 имеет две структурные фазы: первая характеризуется орторомбической структурой и называется желтой фазой (рис. 1, *а*), вторая имеет кубическую структуру и известна как черная фаза (рис. 1, *б*). Активный слой перовскита черной фазы эффективен для применения в солнечных элементах за счет высокого коэффициента поглощения. Однако при комнатной температуре и в атмосферных условиях перовскит CsPbI_3 стабилен только в желтой фазе [22]. В 2014 г. впервые использован перовскит CsPbI_3 желтой фазы в качестве активного слоя солнечного элемента и сообщено о достижении ЭПЭ 0.09 % [23]. Для превращения CsPbI_3 из желтой фазы в черную требуется высокая температура ($>310^\circ\text{C}$), причем черная фаза очень нестабильна в обычных условиях [24]. В [25] добавлением иодистоводородной кислоты (HI) в раствор CsPbI_3 получена структура в черной фазе при умеренных температурах ($\sim 100^\circ\text{C}$), при этом также улучшилась его стабильность. В [26] для достижения эффективности ПСЭ 4.13 % использован метод добавления HI-кислоты и антирастворителей. Деформированная кристаллическая решетка, образующаяся в результате введения HI-кислоты в раствор перовскита, важна для низкотемпературного фазового перехода. Для изготовления ПСЭ использован метод добавления HI-кислоты в раствор перовскита с целью низкотемпературного фазового перехода в CsPbI_3 [27—29]. Однако отсутствие подробной информации о влиянии концентрации добавленной HI-кислоты на свойства активного слоя перовскита CsPbI_3 , как и всего фотоэлектрического устройства, ограничивает достижение более высоких значений ЭПЭ в них.

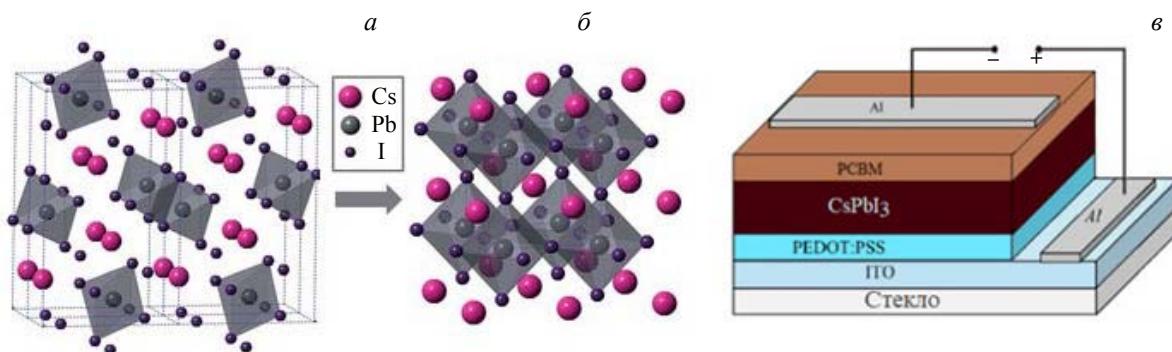


Рис. 1. Желтая (*а*) и черная (*б*) фазы структуры перовскитов CsPbI_3 , многослойная структура CsPbI_3 ПСЭ (*в*)

В настоящей работе исследовано влияние концентрации добавленной HI-кислоты (33, 66 и 99 мкл) на структурно-оптические и морфологические свойства активного слоя перовскита, а также на основные фотоэлектрические характеристики ПСЭ.

Эксперимент. Для приготовления раствора перовскита CsPbI_3 синтезировали иодид цезия (CsI , Sigma-Aldrich, >99.999 %) и иодид свинца (PbI_2 , Sigma-Aldrich, >99.999 %) в соотношении 1:1 M

(0.5 М) в растворе диметилформамида (Sigma-Aldrich, безводный) и перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч, затем за 2 ч до приготовления активного слоя перовскита в него добавляли HI-кислоту (57 мас.% в H_2O , Sigma-Aldrich, >99.99 %) в количествах 33, 66 и 99 мкл. Стеклянные подложки ITO (оксид индия и олова) последовательно очищали в ультразвуковой ванне в ацетоне, деионизированной воде и изопропиловом спирте (в течение 10 мин каждый), затем сушили с использованием чистого газообразного азота. Когда поверхность стекло/ITO была готова, на нее центрифугированием при 4000 об/мин (20 с) наносился слой PEDOT:PSS толщиной ~50 нм. Затем образец нагревался в печи при 150 °C (15 мин) для удаления молекул воды из слоев PEDOT:PSS. Затем на слой PEDOT:PSS наносился слой перовскита $CsPbI_3$ толщиной ~200 нм путем центрифугирования при 4000 об/мин (15 с). Готовый перовскитный активный слой подвергали термическому отжигу при 100 °C (10 мин) в атмосферных условиях. После термического отжига активного слоя $CsPbI_3$ толщиной ~60 нм на его поверхность наносили электронно-транспортный слой метанофуллерен фенил-C71-масляная кислота-метил-эфир (PC71BM) путем центрифугирования раствора с концентрацией 12 мг/мл в дихлорбензоле со скоростью 1200 об/мин (30 с). После приготовления многослойной конструкции методом термического испарения алюминия под давлением $5 \cdot 10^{-4}$ Па в условиях вакуума осаждался Al-катод толщиной 100 нм. Таким образом получали ПСЭ со структурой ITO/PEDOT:PSS/ $CsPbI_3$ /PC71BM/Al (рис. 1, в). Для нанесения перовскитной пленки методом центрифугирования использован спин-котер модели RW-4A. Спектры поглощения нанесенных слоев на стекле ITO измерены с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1280. Bruker D8 ADVANCE использован для регистрации спектров дифракции рентгеновских лучей в слое перовскита. Морфология поверхности такого слоя охарактеризована с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4800. Фотоэлектрические параметры образцов зарегистрированы с помощью измерительного блока источника Keithley 2420 при облучении светом плотностью 100 мВт/см² (AM 1.5 G) от солнечного симулятора Newport. Спектры фотолюминесценции измерены с помощью спектрофлуориметра Horiba Jobin Yvon FluoroMax-4.

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 показаны спектры поглощения активного слоя перовскита $CsPbI_3$, нанесенного при добавлении в раствор перовскита различного количества HI-кислоты. Как видно, активный слой перовскита $CsPbI_3$, выращенного при добавлении 33 мкл HI-кислоты, имеет более короткую длину волны отсечки и значительно меньше поглощает в диапазоне 500—700 нм. Повышение концентрации HI-кислоты до 66 мкл приводит к увеличению длины волны отсечки и поглощения в диапазоне 500—700 нм. Спектр поглощения, свидетельствующий об образовании черной фазы $CsPbI_3$ (рис. 1, б), более благоприятен для фотовольтаики с шириной запрещенной зоны 1.7 эВ. Однако дальнейший рост концентрации кислоты HI до 99 мкл приводит к снижению оптической плотности активного слоя. Подобное уменьшение поглощения снижает фототок, который может генерироваться в этом активном слое. На основании этого можно утверждать: если при добавлении 33 мкл HI-кислоты активный слой характеризуется низкой кристалличностью, плохой морфологией, низким уровнем поглощения и большой шириной запрещенной зоны (2.8 эВ), то и в случае добавления 99 мкл HI-кислоты наблюдаются довольно большая ширина запрещенной зоны (1.82 эВ) и подобные структурно-морфологические и оптические свойства.

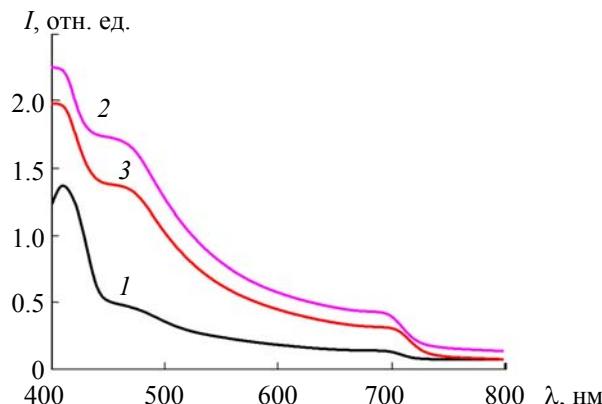


Рис. 2. Спектры поглощения активного слоя перовскита $CsPbI_3$ при концентрациях добавленной в раствор перовскита HI-кислоты 33 (1), 66 (2) и 99 мкл (3)

На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) первовскитных активных слоев, полученных при различных концентрациях НI-кислоты. Наибольшая интенсивность ФЛ наблюдается при добавлении 66 мкл НI-кислоты, тогда как при меньшей (33 мкл) или большей (99 мкл) концентрации НI-кислоты интенсивность значительно меньше. Это связано, во-первых, с тем, что первовскитный слой при неоптимальных количествах добавленной НI-кислоты имеет желтую фазу (рис. 1, *a*) и меньше поглощает свет (рис. 2), во-вторых, черная фаза характеризуется высоким квантовым выходом ФЛ [14]. Максимум интенсивности ФЛ наблюдается на $\lambda = 725$ нм.

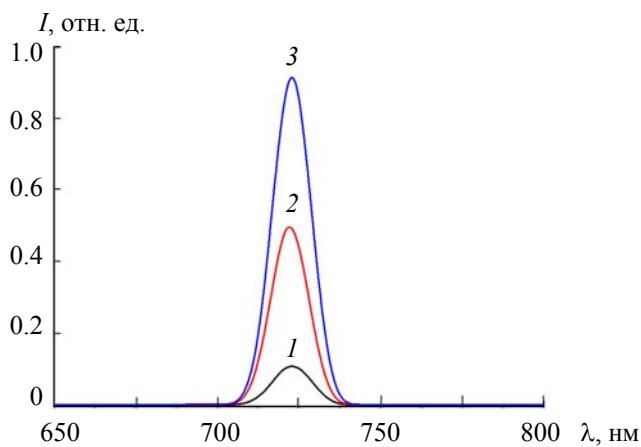


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции активных слоев CsPbI_3 при концентрациях добавленной в раствор первовскита НI-кислоты 33 (1), 66 (2) и 99 мкл (3)

Поскольку активный слой первовскита поглощает фотоны с $\lambda < 800$ нм [15], рассматриваются спектры поглощения и ФЛ активного слоя первовскита на $\lambda < 800$ нм.

На рис. 4 показаны СЭМ-изображения активных слоев первовскита CsPbI_3 , выращенных на стеклянной подложке ИТО с добавлением НI-кислоты (33, 66 и 99 мкл). Как видно, при наименьшем добавлении НI-кислоты 33 мкл/мл (рис. 4, *a*) имеют место некачественный рост кристаллических частиц и неравномерность активного слоя. Из-за низкого содержания добавленной НI-кислоты ее молекул недостаточно для обеспечения полного перехода структуры CsPbI_3 из желтой фазы в черную при имеющейся температуре. Поэтому фотовольтаические параметры ПСЭ с таким активным слоем также очень низкие. На рис. 4, *b* поверхность активного слоя довольно плоская, с лучшим по сравнению с показанным на рис. 4, *a* ростом кристаллических частиц. Структура и морфология поверхности активного слоя CsPbI_3 , образованного при добавлении 66 мкл НI-кислоты, лучше также потому, что на поверхности активного слоя практически отсутствуют наноотверстия или другие дефекты. Отметим, что эти результаты согласуются с данными [15—20], в которых показан меньший размер кристаллических частиц для активного слоя CsPbI_3 , выращенного при низкой температуре (~ 100 °C) с добавлением НI-кислоты. В [30] показано, что стабильность черной фазы CsPbI_3 можно улучшить с помощью нанокристаллов меньшего размера. Поэтому для ПСЭ более эффективен перевод кристаллических частиц активного слоя в структуру черной фазы с меньшими кристаллическими частицами. На рис. 4, *c* показана морфология кристаллических частиц активного слоя CsPbI_3 , осажденного при содержании НI-кислоты 99 мкл. Наличие большого количества наноотверстий и других дефектов и в данном случае явно указывает на то, что качество этого активного слоя не позволяет изготавливать на его основе высокоэффективное фотовольтаическое устройство. Увеличение содержания НI-кислоты при этом приводит к увеличению количества H_2O в растворе первовскита и переходу структуры первовскита из желтой фазы в черную с множеством наноотверстий и дефектов [25], поскольку используемая НI-кислота содержит значительное количество воды (57 % по объему). Таким образом, добавление НI-кислоты до определенного, оптимального содержания благотворно влияет на рост кристаллических частиц. Однако после превышения этого уровня повышение концентрации НI-кислоты и присутствие молекул воды отрицательно влияют на структуру активного слоя первовскита. При сравнении СЭМ-изображений поверхностей активного слоя первовскита CsPbI_3 с различным содержанием НI-кислоты (рис. 4) делаем вывод, что активный слой первовскита CsPbI_3 , нанесен-

ный при содержании 66 мкл/мл НI-кислоты, имеет лучшую морфологию поверхности по сравнению с меньшей или большей концентрацией.

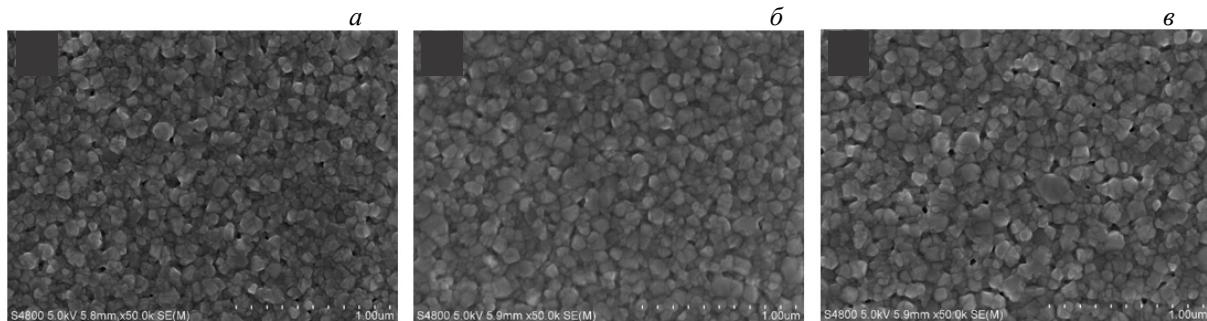


Рис. 4. СЭМ-изображения активных слоев CsPbI_3 , выращенных при концентрациях добавленной НI-кислоты 33 (a), 66 (б) и 99 мкл (в)

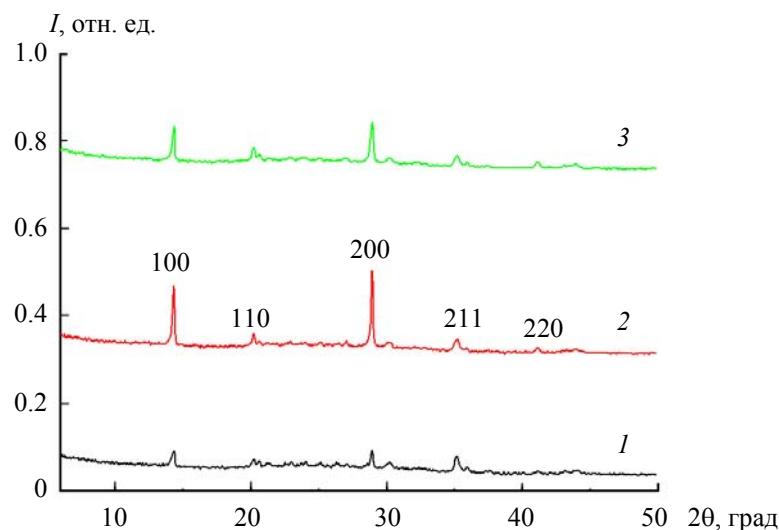


Рис. 5. Спектры рентгеновской дифракции активных слоев CsPbI_3 при концентрациях добавленной в раствор первовскита НI-кислоты 33 (1), 66 (2) и 99 мкл (3)

Для выявления структурных свойств активных слоев первовскита CsPbI_3 с различным содержанием НI-кислоты изучена дифракция рентгеновских лучей в таких средах. На рис. 5 представлены дифрактограммы активных слоев первовскита CsPbI_3 , выращенных при различных (33, 66 и 99 мкл/мл) концентрациях НI-кислоты. Наличие дифракционных пиков (100), (110), (200), (211) и (220) для всех активных слоев свидетельствует об образовании кубической, т. е. черной фазы CsPbI_3 , что согласуется с [28—30]. Изменение концентрации НI-кислоты не изменяет положения пиков. В активном слое, выращенном при концентрации НI-кислоты 66 мкл, пики (100) и (200) имеют максимальную интенсивность, что свидетельствует о наличии черной фазы первовскита CsPbI_3 [12—14]. Этот результат подтверждает, что добавление НI-кислоты с концентрацией 66 мкл в отличие от случаев 33 и 99 мкл приводит к увеличению степени кристаллизации. Также видно, что расщепление пика (110) и маленький пик (200) также согласуются с данными [16—18], указывающими на наличие деформации в кристалле. В [22, 24—26] сообщено, что деформация может вызвать фазовые переходы в кристаллической структуре и полностью изменить фазовую диаграмму материала. Кроме того, добавление НI-кислоты увеличивает растворимость PbI_2 за счет образования смеси HPbI_3 . Поэтому основной причиной обеспечения перехода в низкотемпературную фазу для достижения CsPbI_3 в черной фазе является наличие деформации из-за добавления НI-кислоты. Для анализа размерных характеристик выращенной структуры (не толщины пленки) первовскита средний размер частиц в структуре черной фазы первовскита CsPbI_3 рассчитан по уравнению Шеррера. При этом уширение линии на половине

максимальной интенсивности (FWHM) взято из наибольшей интенсивности дифракционных пиков в точке (200) с углом дифракции $2\theta = 28.8^\circ$ (рис. 5 и табл. 1). В этом случае уравнение Шеррера можно записать в виде [31]:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где t — средний размер доменов в структуре перовскита; $k \sim 0.9$ — безразмерный коэффициент; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ — длина волны рентгеновского излучения; β — полуширина на полувысоте; θ — угол Брэгга.

Т а б л и ц а 1. Средний размер частиц структуры перовскитов CsPbI_3 , изготовленных при различных концентрациях добавленной HI-кислоты

HI-кислота, мкл	2θ , град	$\lambda, \text{\AA}$	k	hkl	FWHM, рад	$t, \text{ нм}$
33	28.8	1.5406	0.9	200	0.001155	15.37
66	28.8	1.5406	0.9	200	0.001154	39.49
99	28.8	1.5406	0.9	200	0.001126	37.13

В табл. 2 представлены фотоэлектрические параметры ПСЭ с активными слоями CsPbI_3 , выращенными при различных концентрациях добавленной HI-кислоты. Как видно, фотоэлектрические параметры ПСЭ значительно различаются в зависимости от концентрации добавленной HI-кислоты. В случае, когда добавлено 33 мкл HI-кислоты, ток короткого замыкания ПСЭ (J_{sc}) и ЭПЭ низкие. В этом случае дополнительные (за счет HI-кислоты) галогениды в растворе имеют тенденцию заполнять поры перовскитов, что приводит к изменению размеров кристаллических элементов и ширины оптического поля из-за изменений в связи металл-галогенид-металл [2, 15].

Т а б л и ц а 2. Фотоэлектрические параметры ПСЭ, изготовленных при различных концентрациях добавленной HI-кислоты

HI-кислота, мкл	V_{oc} , мВ	J_{sc} , mA/cm^2	FF, %	ЭПЭ, %
33	0.51	6.73	33.07	1.13
66	0.89	13.26	74.97	8.85
99	0.71	12.76	41.5	3.76

При увеличении концентрации HI-кислоты до 66 мкл коэффициент заполнения FF (fill factor) и ЭПЭ улучшаются, что связано с образованием черной фазы структуры перовскита CsPbI_3 . Однако при дальнейшем росте концентрации HI-кислоты до 99 мкл при улучшении J_{sc} ЭПЭ и FF значительно снижаются, поскольку структура перовскита CsPbI_3 возвращается из черной фазы в желтую. Из табл. 2 видно, что оптимальная концентрация HI-кислоты 66 мкл. Увеличение концентрации HI-кислоты от 33 до 66 мкл приводит к росту плотности тока (J_{sc}), но при ее увеличении от 66 до 99 мкл наблюдается снижение FF, как и низкое значение FF в случае концентрации 33 мкл, обусловленной черной фазой. Можно сделать вывод, что концентрация связана с качественным фазовым переходом. Однако при концентрации HI-кислоты >66 мкл значительно падают напряжение холостого хода (V_{oc}) и FF, что определяет оптимальный уровень концентрации HI-кислоты. Как видно на рис. 3, при высокой концентрации образуются наноотверстия и плохой контакт из-за них приводит к резким изменениям V_{oc} и FF. Вольт-амперные характеристики ПСЭ с различным содержанием HI-кислоты представлены на рис. 6.

Полученные параметры ПСЭ показали, что наилучшие значения фотовольтаических параметров достигаются в элементах с активным слоем перовскита, выращенного при добавлении 66 мкл HI-кислоты, что согласуется с результатами, полученными с использованием рентгеновской дифракции, СЭМ и оптических характеристик. Таким образом, добавление HI-кислоты в концентрации 66 мкл позволяет повышать фотовольтаические параметры за счет перехода перовскита CsPbI_3 в кубическую структуру с черной фазой. При исследовании влияния концентрации HI-кислоты на стабильность CsPbI_3 солнечного элемента ПСЭ хранились в перчаточном боксе без капсулирования и периодиче-

ски тестились (рис. 7). Как видно, при концентрации НI-кислоты 66 мкл ПСЭ сохраняет ЭПЭ 80 % от первоначального значения даже после хранения в перчаточном ящике в течение 30 дней.

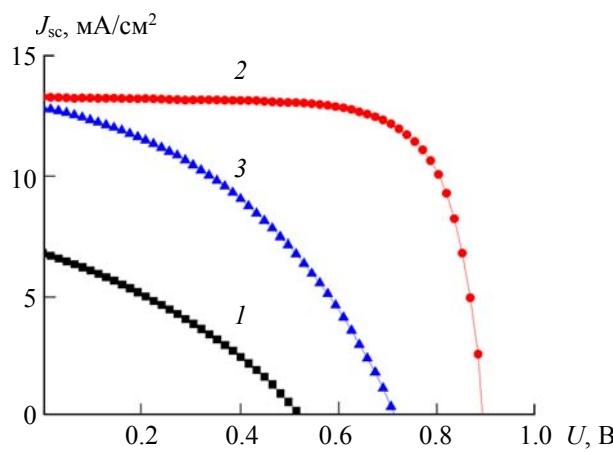


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики ПСЭ с активными слоями CsPbI_3 , изготовленными при концентрациях добавленной НI-кислоты 33 (1), 66 (2) и 99 мкл (3)

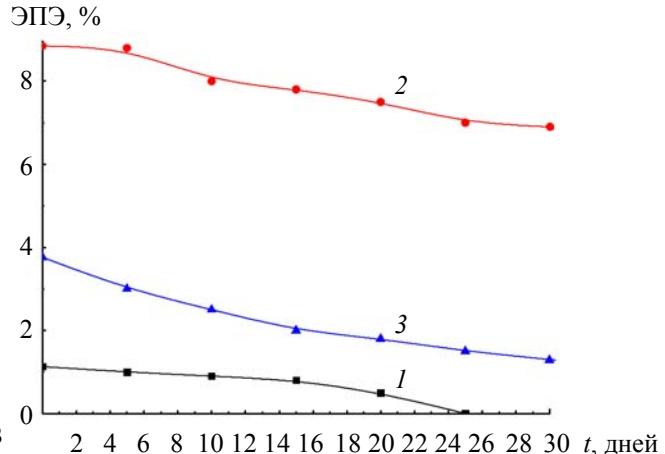


Рис. 7. Зависимости стабильности ЭПЭ некапсулированных ПСЭ от времени при концентрациях НI-кислоты 33 (1), 66 (2) и 99 мкл (3)

Заключение. Исследовано влияние добавления НI-кислоты в раствор первовскита на формирование и структуру активного слоя CsPbI_3 и свойства первовскитных солнечных элементов на его основе. Добавление НI-кислоты необходимо для облегчения перехода из орторомбической (желтой) фазы в кубическую (черную) при относительно низких температурах. Изучение спектров поглощения и дифракции рентгеновских лучей при концентрации НI-кислоты 33 мкл/мл показало наличие неполного фазового перехода в черную фазу первовскита CsPbI_3 . Устройства, изготовленные с использованием таких активных слоев, имеют плохие фотоэлектрические характеристики. Увеличение концентрации НI-кислоты приводит к улучшению кристаллизации в кубической фазе, а также оптических и электрических свойств. Выявлено, что оптимальное количество добавленной НI-кислоты 66 мкл/мл. В приготовленных при таких условиях первовскитных солнечных элементах CsPbI_3 получена максимальная эффективность 8.85 %.

Авторы выражают глубокую признательность Министерству инновационного развития Республики Узбекистан и Институту ионно-плазменных и лазерных технологий имени У. А. Арифова Академии наук Республики Узбекистан.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований (проект Ф3-20200929177).

- [1] Wang, K. Li, R. Wang, Z.-K. Wang, M. Li, Y. Zhang, H. Ma, L.-S. Liao, Y. Yang. *Nano Lett.*, **19**, N 8 (2019) 5176—5184
- [2] E. Zakhidov, M. Imomov, V. Quvondikov, S. Nematov, I. Tajibaev, A. Saparbaev, I. Ismail, B. Shahid, R. Yang. *Appl. Phys. A*, **125** (2019) 1—7
- [3] E. Zakhidov, S. Nematov, A. Saparbaev, T. Ilkhomjon, L. Nurumbetova, B. Khidirov, I. Boynazarov, A. Turgunboev, F. Ruziyev. *Uzbek Phys. J.*, **25**, N 1 (2023)
- [4] T. Zhang, M. I. Dar, G. Li, F. Xu, N. Guo, M. Grätzel, Y. Zhao. *Sci. Adv.*, **3**, N 9 (2017) e1700841
- [5] Z. Yao, W. Zhao, S. F. Liu. *J. Mater. Chem. A*, **9**, N 18 (2021) 11124—11144
- [6] C. Gao, H. Dong, X. Bao, Y. Zhang, A. Saparbaev, L. Yu, S. Wen, R. Yang, L. Dong. *J. Mater. Chem. C*, **6**, N 30 (2018) 8234—8241
- [7] L.-K. Gao, Y.-L. Tang. *ACS Omega*, **6**, N 17 (2021) 11545—11555
- [8] A. Saparbaev, C. Gao, D. Zhu, Z. Liu, X. Qu, X. Bao, R. Yang. *J. Power Sources*, **426** (2019) 61—66
- [9] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, N 17 (2009) 6050—6051
- [10] H. Min, D. Y. Lee, J. Kim, G. Kim, K. S. Lee, J. Kim, M. J. Paik, M. J. Kim, Y. K. Kim, K. S. Kim, T. J. Shin. *Nature*, **598**, N 7881 (2021) 444—450

- [11] **K. Wang, Z. Li, F. Zhou, H. Wang, H. Bian, H. Zhang, Q. Wang, Z. Jin, L. Ding, S. Liu.** *Adv. Energy Mater.*, **9**, N 42 (2019) 1902529
- [12] **C. F. J. Lau, Z. Wang, N. Sakai, J. Zheng, C. H. Liao, M. Green, S. Huang, H. J. Snaith, A. H. Baillie.** *Adv. Energy Mater.*, **9**, N 36 (2019) 1901685
- [13] **S. Xiang, W. Li, Y. Wei, J. Liu, H. Liu, L. Zhu, S. Yang, H. Chen.** *Science*, **15** (2019) 156—164
- [14] **Y. Chen, X. Liu, T. Wang, Y. Zhao.** *Acc. Chem. Res.*, **54**, N 17 (2021) 3452—3461
- [15] **Y. Wu, H. Wei, L. Xu, B. Cao, H. Zeng.** *J. Appl. Phys.*, **128**, N 5 (2020): 050903.
- [16] **G. Yuan, S. Qin, X. Wu, H. Ding, A. Lu.** *Phase Trans.*, **91**, N 1 (2018) 38—47
- [17] **L. Wang, B. Fan, B. Zheng, Z. Yang, P. Yin, L. Huo.** *Sustainable Energy Fuels*, **4**, N 5 (2020) 2134—2148
- [18] **Y. Guo, H. Liu, W. Li, L. Zhu, H. Chen.** *Solar RRL*, **4**, N 12 (2020) 2000380
- [19] **A. Saparbaev, M. Zhang, V. Kuvondikov, L. Nurumbetova, I. O. Raji, I. Tajibaev, E. Zakhidov, X. Bao, R. Yang.** *Solar Energy*, **228** (2021) 405—412
- [20] **Q. Ye, F. Ma, Y. Zhao, S. Yu, Z. Chu, P. Gao, X. Zhang, J. You.** *Small*, **16**, N 50 (2020) 2005246
- [21] **B. Wang, Y.-H. Zhou, S. Yuan, Y.-H. Lou, K.-L. Wang, Y. Xia, C.-H. Chen, Y. R. Shi, Z. K. Wang, L. S. Liao.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, N 21 (2023) e202219255
- [22] **C. Weerd, L. Gomez, A. Capretti, D. M. Lebrun, E. Matsubara, J. Lin, M. Ashida, F. C. Spoor, L. D. Siebbeles, A. J. Houtepen, K. Suenaga.** *Nature Comm.*, **9**, N 1 (2018) 4199
- [23] **H. Choi, J. Jeong, H.-B. Kim, S. Kim, B. Walker, G.-H. Kim, J. Y. Kim.** *Nano Energy*, **7** (2014) 80—85
- [24] **Q. Zhao, A. Hazarika, L. T. Schelhas, J. Liu, E. A. Gaulding, G. Li, M. Zhang, M. F. Toney, P. C. Sercel, J. M. Luther.** *ACS Energy Lett.*, **5**, N 1 (2019) 238—247
- [25] **G. E. Eperon, G. M. Paternò, R. J. Sutton, A. Zampetti, A. A. Haghaghirad, F. Cacialli, H. J. Snaith.** *J. Mater. Chem. A*, **3**, N 39 (2015) 19688—19695
- [26] **P. Luo, W. Xia, S. Zhou, L. Sun, J. Cheng, C. Xu, Y. Lu.** *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, N 18 (2016) 3603—3608
- [27] **J. Zhang, B. Che, W. Zhao, Y. Fang, R. Han, Y. Yang, J. Liu, T. Yang, T. Chen, N. Yuan, J. Ding.** *Adv. Mater.*, **34**, N 41 (2022) 2202735
- [28] **Q. Wang, X. Zheng, Y. Deng, J. Zhao, Z. Chen, J. Huang.** *Joule*, **1**, N 2 (2017) 371—382
- [29] **W. Chu, W. A. Saidi, J. Zhao, O. V. Prezhdo.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, N 16 (2020) 6435—6441
- [30] **Y. Guo, H. Liu, W. Li, L. Zhu, H. Chen.** *Solar RRL*, **4**, N 12 (2020) 2000380
- [31] **F. Muniz, T. Leitao, M. A. R. Miranda, Cássio Morilla dos Santos, J. M. Sasaki.** *Acta Crystallograph. A: Found. Adv.*, **72**, N 3 (2016) 385—390