
ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ СОСТАВА $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

© 2023 г. Е. Н. Муратова¹, *, В. А. Мошников¹, А. Н. Алешин², И. А. Врублевский³,
Н. В. Лушпа³, А. К. Тучковский³

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013 Республика Беларусь

*e-mail: SokolovaEknik@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

Для осаждения и кристаллизации раствора гибридного галогенидного соединения состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, обладающего структурой перовскита использовался метод одноступенчатого центрифугирования. Процесс отжига слоев со структурой перовскита проводился в диапазоне температур 80–140°C, во время которого происходило удаление избытка растворителя *N*-метилпирролидона за счет испарения. Проведен рентгенофазовый анализ синтезированного слоя. Изучены морфология поверхности слоев после кристаллизации и спектры пропускания в оптическом диапазоне. Эксперименты и результаты исследований показали, что оптимальным температурным режимом при формировании и кристаллизации пленок перовскита трийодид-метиламмоний свинец являлась температура 100–110°C. Слои со структурой перовскита, полученные в таких режимах обработки, имели морфологию поверхности с равномерной зернистой структурой кристаллов и характеризовались высокой однородностью. Более того, в солнечных ячейках, полученных на основе перовскитоподобных структур $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с температурой отжига 100–110°C токи короткого замыкания достигали значений 16.0 мА/см². В тоже время при температурах отжига слоев со структурой перовскита выше 120°C максимальное значение токов короткого замыкания не превышало 14.0 мА/см².

Ключевые слова: гибридные галогенидные перовскиты, кристаллизация растворов, морфология поверхности, зернистая структура, спектры пропускания, солнечные ячейки

DOI: 10.31857/S013266512360022X, EDN: OBCVAA

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные галогенидные перовскитоподобные соединения состава ABX_3 благодаря комплексу своих уникальных оптических и физических свойств являются перспективными материалами для применения в оптоэлектронике и фотовольтаике [1]. К таким свойствам материалов относятся прямозонные переходы [2], высокий коэффициент поглощения видимого излучения [3], высокая подвижность электронов и дырок (более

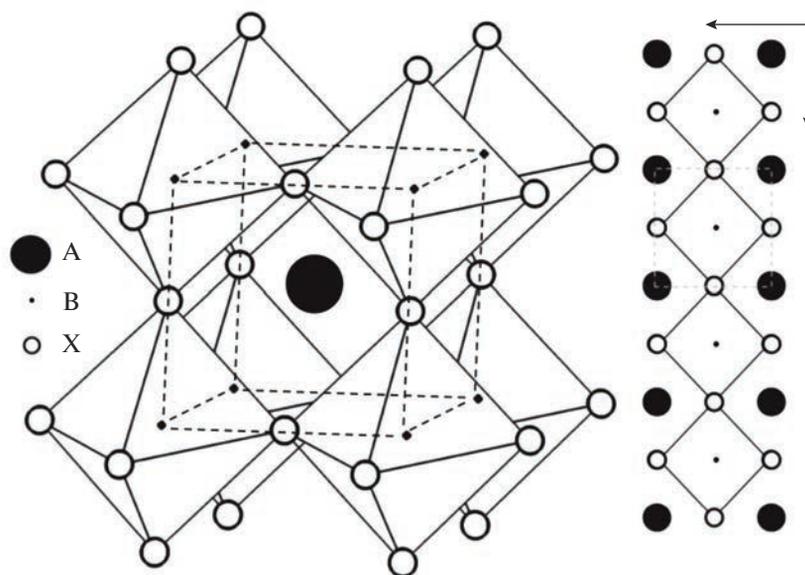


Рис. 1. Схематичное строение кристаллической структуры перовскитного материала с общей формулой ABX_3 [23].

$200 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) [4] и большая длина свободного пробега носителей заряда (10–100 мкм) [3–5], а также низкая концентрация дефектов (10^9 – 10^{10} cm^{-3}) [6]. В настоящее время перовскитоподобные материалы и их свойства интенсивно исследуются во многих ведущих научных центрах во всем мире и на их основе разрабатываются различные образцы фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии [7–10], светодиодов [11–21] и фотодетекторов [22–24].

Общая формула для состава перовскита имеет вид ABX_3 . Схематичное строение кристаллической структуры такого перовскита показано на рис. 1 [25]. В формуле А и В – это катионы разного размера, X – анион. В случае перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ катионом А является метиламмоний (CH_3NH_3^+), катионом В – свинец (Pb^{2+}) и X – анионом галоген йод (I^-).

Наиболее перспективным методом для получения пленок гибридных галогенидных перовскитоподобных соединений являются растворные методы, что связано с использованием недорогого оборудования. Однако процесс кристаллизации растворов часто осложняется формированием кристаллосольватов из-за взаимодействия с растворителем, что препятствует получению требуемой микроструктуры пленок со структурой перовскита и может приводить к ухудшению их функциональных свойств. Поэтому для получения перовскитных солнечных ячеек с высокой эффективностью преобразования энергии важным является выбор оптимальных режимов их нанесения и термообработки, которые позволяют получить пленки гибридных галогенидных перовскитоподобных соединений с высокой стабильностью электрофизических параметров и эффективностью преобразования энергии [25, 26]. Формирование морфологии поверхности пленки перовскитоподобного соединения с равномерной зернистой

структурой способствует достижению для нее оптимальных фотоэлектрических характеристик.

Поэтому целью работы были исследования влияния режимов получения из растворов пленок трийодидметиламмоний свинец с различной температурой последующего отжига на морфологию поверхности пленки гибридного галогенидного перовскитоподобного соединения и на ее кристалличность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для осаждения пленки гибридного галогенидного перовскитоподобного соединения использовался метод одноступенчатого центрифугирования. В этом случае формирование и кристаллизация слоя со структурой перовскита во время нанесения и последующего отжига происходит путем удаления избытка растворителя при его испарении. При использовании растворного метода от выбора растворителя для органической и неорганической компоненты во много будет зависеть морфология, толщина и однородность формируемых слоев.

В качестве подложки были выбраны пластины из обычного силикатного стекла ($25.4 \times 76.2 \text{ мм}^2$), из которых затем вырезались образцы с размерами $2.0 \times 2.0 \text{ мм}^2$. Стекланные подложки со слоем FTO с размерами $2.0 \times 2.0 \text{ мм}^2$ для изготовления перовскитных ячеек промывались в воде с поверхностно-активным веществом. Для удаления жировых загрязнений стекла обрабатывали в нагретом до 60°C изопропиловом спирте, с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой на воздухе при 70°C . Перед нанесением перовскитной пленки стекланные подложки обрабатывали ацетоном, осушенным хлоридом кальция.

После завершения предварительной обработки переходили к операции осаждения раствора перовскитоподобного соединения на подложку. Для этого к раствору, содержащему метиламмоний иодид, добавляли 3-х кратное количество по массе порошка PbI_2 растворенного в *N*-метилпирролидоне. После чего полученный раствор упаривали путем нагрева в атмосфере аргона до концентрации 30%. Для осаждения раствора стекла размещались на нагретой до 90°C столешке центрифуги и затем в центр стекла наносили каплю концентрированного раствора трийодидметиламмоний свинец в *N*-метилпирролидоне. Для нанесения слоев использовалась центрифуга модели SPIN-1200T (MIDASSYSTEM, Корея) и для нагрева и проведения отжига образцов лабораторная плитка модели ND-1A (Япония). В бокс с центрифугой подавался газ – азот и столешка центрифуги вращали со скоростью 600 об./мин в течение 1 мин в атмосфере азота. Затем стекла с нанесенным слоем перовскитоподобного соединения толщиной около 1 мкм (по данным оптических измерений рельефа пленки в виде ступеньки) размещали на плоском нагревателе, находящийся во втором боксе с атмосферой из аргона, нагретым на одно из значений температуры из следующего ряда 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 и 150°C соответственно, и выдерживали в течение 20 мин. Морфологию поверхности слоев трийодидметиламмоний свинец после кристаллизации изучали в оптическом микроскопе “ПОЛАМ-Р-312” (АО ЛОМО) с видеокамерой при увеличении 500 крат. Процесс кристаллизации перовскитоподобного материала состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ сопровождался формированием зернистой структуры пленки с изменением цвета от желтого до темного серо-желтого.

Общая схема процесса получения и кристаллизации слоя гибридного галогенидного перовскита состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ представлена на рис. 2. Избыток раствора перовскита удаляется во время вращения подложки при центрифугировании. При этом осушение слоя со структурой перовскита во время испарения растворителя приводило к ее кристаллизации.

Рентгенофазовый анализ синтезированного порошка перовскитоподобного соединения проводился с использованием дифрактометра высокого разрешения “UltimaIV”

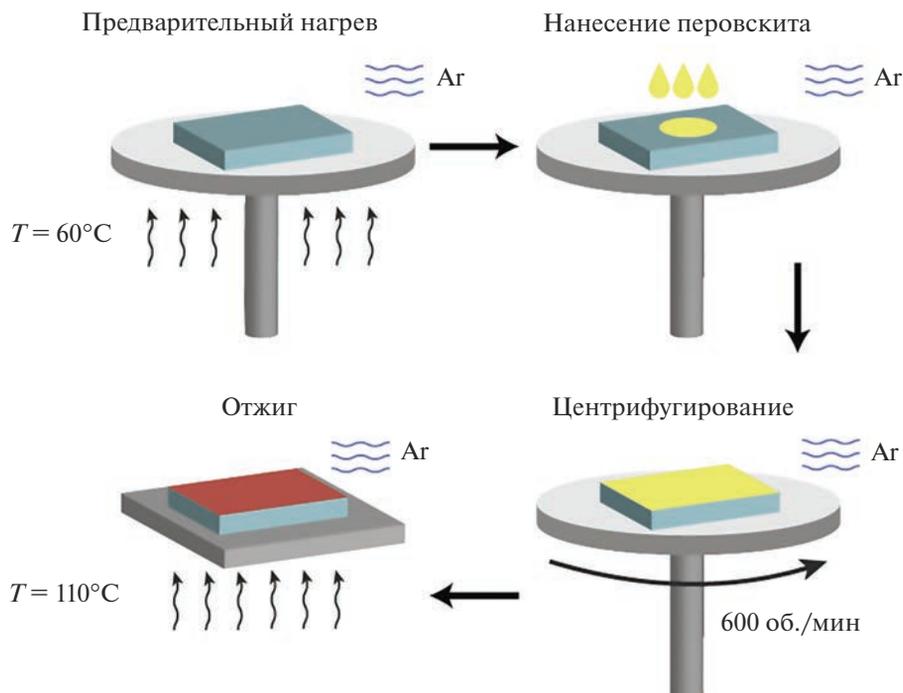


Рис. 2. Схема получения и кристаллизации пленки перовскитоподобного соединения состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ методом центрифугирования.

Rigaku (Япония) на линии CoK_α с длиной волны 1.789 \AA . Параметры работы источника рентгеновского излучения: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 30 мА. Параметры съемки: интервал углов $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$, скорость сканирования 5.0 град/мин .

Рентгенодифрактограмма нанесенного слоя перовскитоподобного соединения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ отожженного при $T = 80^\circ\text{C}$, показана на рис. 3. Пики на рентгенодифрактограмме при угле 2θ равном 13.7° , 29° и 30.85° свидетельствуют о формировании перовскитоподобной структуры для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, что хорошо согласуется с данными [28].

Спектры пропускания слоев со структурой перовскита измерялись с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ со спектральной шириной щели 4.0 нм .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты оптических исследований показали, что в зависимости от температуры отжига кристаллическая структура слоя перовскита состава трийодидметиламмоний свинец претерпевает значительные изменения. На образцах, отожженных при температуре $80\text{--}90^\circ\text{C}$, на поверхности слоев можно видеть множество отдельных мелких плоских кристаллов. Увеличение температуры отжига приводит к формированию более крупных плоских кристаллов. На рис. 4 показаны фотографии поверхности образцов, полученные в оптическом микроскопе с увеличением 500 крат после нанесения и отжига слоев трийодидметиламмоний свинец при различных температурах.

Проведенный анализ показал, что для процессов нанесения при температурах 80 , 90 , 100 и 110°C диаметр формируемых зерен кристаллов слоя трийодидметиламмоний свинец лежит в пределах 8.5 ; 10.3 ; 26.0 и 10.0 мкм соответственно. Из полученных ре-

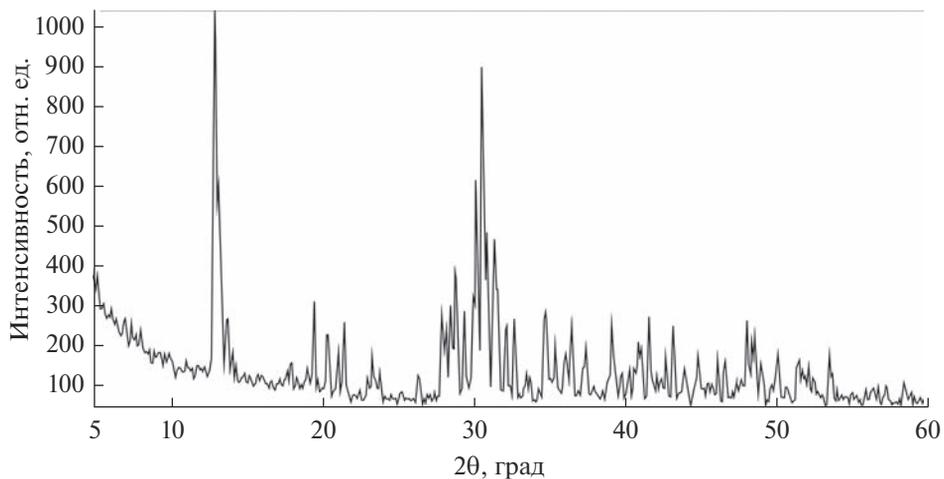


Рис. 3. Рентгенодифрактограмма слоя перовскитоподобного соединения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ высушенного на воздухе при нагреве при температуре 80°C .

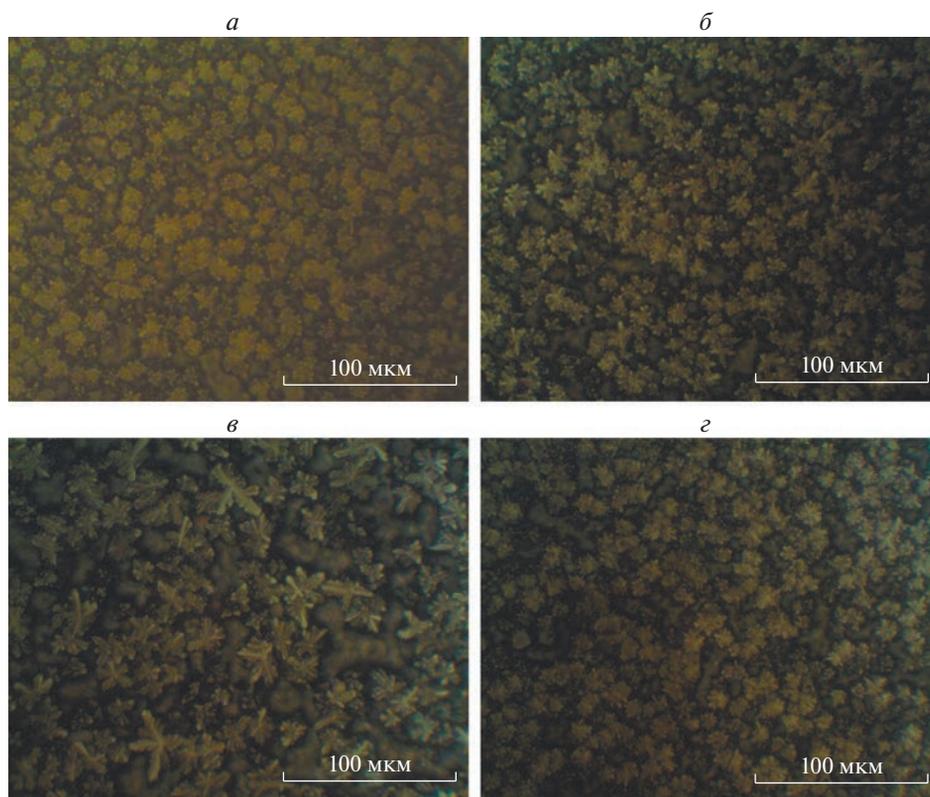


Рис. 4. Изменение морфологии поверхности слоев со структурой перовскита состава трийодидметиламмоний свинец в зависимости от температуры отжига в диапазоне от 80 до 110°C : 80 (а), 90 (б), 100 (в), 110°C (г).

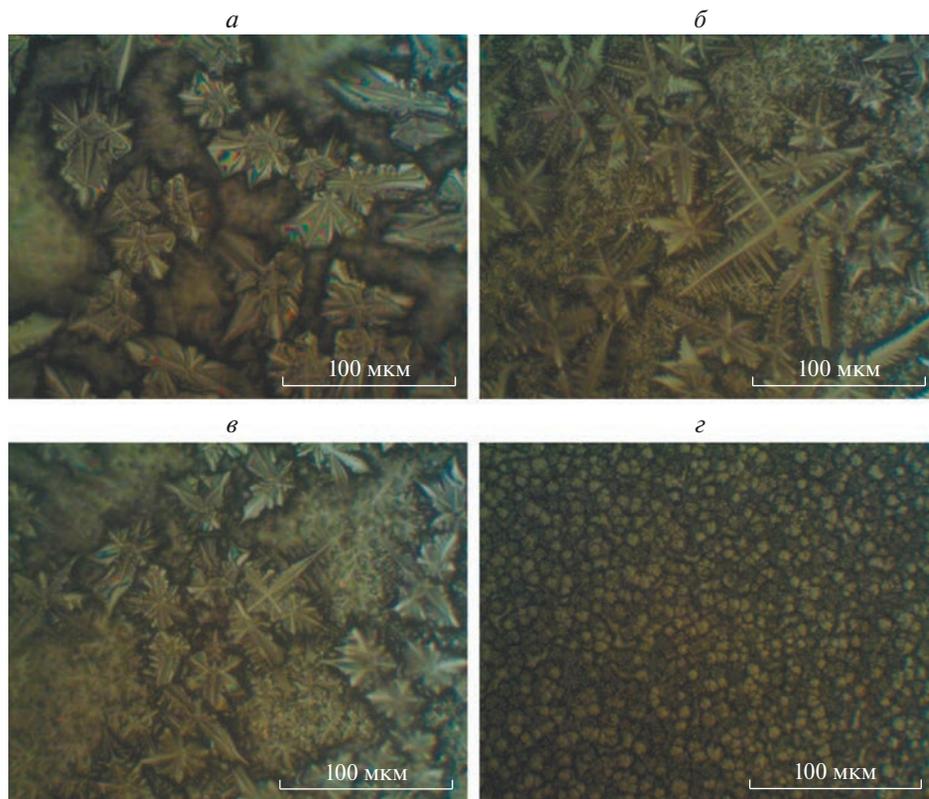


Рис. 5. Изменение морфологии поверхности слоев со структурой перовскита трийодидметиламмоний свинец в зависимости от температуры отжига в диапазоне от 120 до 150°C: 120 (*a*), 130 (*б*), 140 (*в*), 150°C (*г*).

зультатов видно, что увеличение температуры отжига приводит к уменьшению площади границ кристаллов. Как хорошо известно, границы раздела характеризуются высокой плотностью дефектов, выступающих в качестве центров захвата носителей заряда, что приводит к уменьшению подвижности. Поэтому уменьшение границ кристаллов (увеличение границ зерен) с увеличением температуры отжига создают условия для увеличения подвижности носителей заряда в формируемом слое со структурой перовскита. Как видно из рис. 4, при температуре отжига 110°C морфология поверхности слоя перовскита характеризуется более высокой однородностью зернистой структуры по размерам. Из полученных данных можно сделать вывод, что для отжига в температурном диапазоне 80–110°C имеет место процесс кристаллизации из выпаренного раствора. При этом в диапазоне температур 80–90°C наблюдается рост отдельных кристаллов в слое, что вызвано наличием кристаллосольваторов в растворе. В тоже время в случае температур отжига 100–110°C происходит переход к процессу равномерного роста кристаллов.

Были получены и исследованы также образцы с слоями перовскита трийодидметиламмоний свинец с более высокой температурой отжига: 120, 130, 140 и 150°C. Фотографии морфологии поверхности таких слоев трийодидметиламмоний свинец в оптическом микроскопе с увеличением 500 крат показаны на рис. 5.

Как видно из рис. 5, увеличение температуры отжига выше 110°C приводит к формированию в микроструктуре слоя перовскита игольчатых кристаллов, для которых характерна большая площадь границ раздела. Диаметр зерен кристаллов после нанесения при температуре 120 , 130 , 140 и 150°C составил для пленки трийодидметиламмоний свинец 33.0 ; 31.5 ; 29.3 и 6.8 мкм соответственно.

Эти результаты показывают, что с ростом температуры отжига размеры зерен кристаллов с игольчатой формой увеличиваются. В тоже время при достижении температуры $T = 150^{\circ}\text{C}$ в слое перовскита наблюдается значительное уменьшение размеров кристаллов. Такое поведение можно объяснить резким ростом теплового воздействия, результатом которого является высокая подвижность атомов, что значительно ограничивает их возможности по формированию кристаллов большого размера.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что при отжиге в температурном диапазоне 120 – 140°C происходит быстрое испарение растворителя, которое способствует более легкому образованию конгломератов кристаллов, приводя к получению конгломератов игольчатого вида и их быстрому росту вдоль поверхности подложки. Следствием таких условий роста является увеличение границ кристаллов и, соответственно, росту количества дефектов, приводящих к снижению подвижности зарядов в слое со структурой перовскита.

Проведенные эксперименты и результаты исследований позволяют сделать вывод, что оптимальным температурным режимом при формировании пленок перовскитоподобного соединения трийодидметиламмоний свинец является температура 100 – 110°C . Слои перовскита, полученные в таких режимах обработки, имеют морфологию поверхности с равномерной зернистой структурой и характеризуются высокой однородностью.

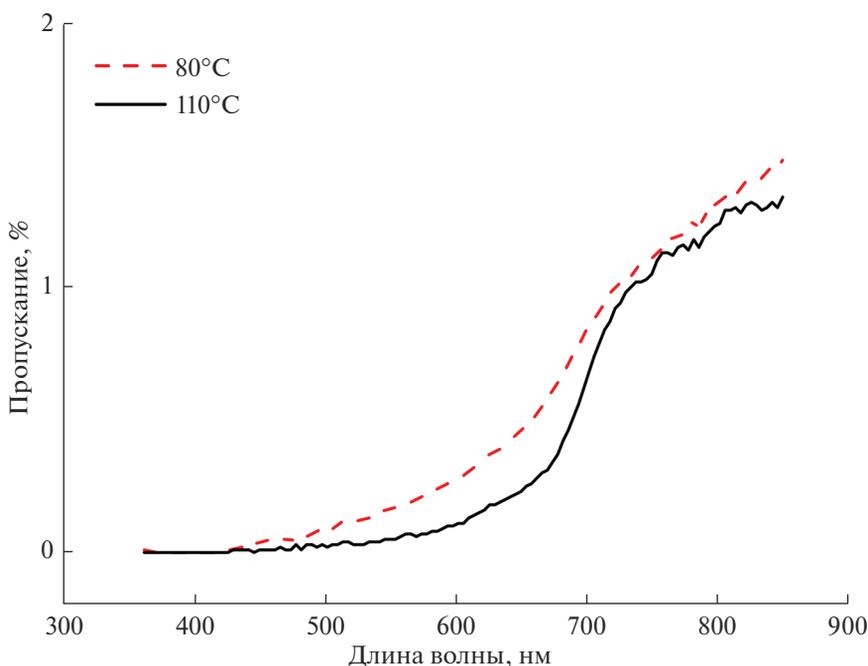


Рис. 6. Спектры пропускания гибридных галогенидных слоев перовскита со структурой $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ для образцов с температурой отжига 80 и 110°C .

Методом спектрофотометрии были исследованы оптические свойства гибридных галогенидных слоев перовскита со структурой $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученных на стеклянных подложках для температур отжига в диапазоне 80–110°C. Полученные спектры пропускания в оптическом диапазоне представлены на рис. 6.

Форма спектров в виде кривой с характерным участком подъема в области больших длин волн указывает на полупроводниковый тип структуры материала с собственным поглощением. Как известно, собственное поглощение света в полупроводниках определяется структурой зон материала и обусловлено переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости в результате поглощения ими фотонов, энергия которых превышает ширину запрещенной зоны. Как видно из рис. 6, с увеличением температуры отжига наблюдается незначительное уменьшение пропускания перовскитоподобных слоев, что может быть объяснено большим светорассеиванием из-за увеличения размеров кристаллов со структурой перовскита.

В солнечных ячейках, полученных на основе перовскитоподобных структур $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с температурой отжига 100–110°C, токи короткого замыкания достигали значений 16.0 мА/см². В тоже время при температурах отжига перовскитоподобных слоев более 120°C максимальное значение токов короткого замыкания не превышало 14.0 мА/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для осаждения и кристаллизации гибридной галогенидной пленки перовскитоподобного соединения состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ использовался метод одноступенчатого центрифугирования, при котором формирование слоев со структурой перовскита во время нанесения и последующего отжига (диапазон температур 80–140°C) происходило за счет удаления избытка растворителя *N*-метилпиролидона путем испарения.

Анализ результатов оптических исследований позволил сделать вывод, что для отжига слоев перовскита в температурном диапазоне 80–110°C имеет место процесс кристаллизации из выпаренного раствора. При этом в диапазоне температур 80–90°C наблюдается рост отдельных кристаллов в слое, что вызвано наличием кристаллосольвататоров в растворе. В случае температур отжига 100–110°C наблюдался переход к процессу равномерного роста кристаллов. При отжиге в температурном диапазоне 120–140°C происходило быстрое испарение растворителя, которое способствовало более легкому образованию конгломератов кристаллов, приводя к получению конгломератов игольчатого вида и их быстрому росту вдоль плоской поверхности подложки. Следствием таких условий роста является увеличение границ кристаллов и, соответственно, рост количества дефектов, приводящих к снижению подвижности зарядов в слое со структурой перовскита.

Проведенные эксперименты и результаты исследований позволяют сделать вывод, что оптимальным температурным режимом при формировании пленок перовскитоподобного соединения трийодидметиламмоний свинец является температура 100–110°C. Пленки, полученные в таких режимах обработки, имеют морфологию поверхности с равномерной зернистой структурой и характеризуются высокой однородностью. Более того, в солнечных ячейках, полученных на основе перовскитоподобных структур состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с температурой отжига 100–110°C токи короткого замыкания достигали значений 16.0 мА/см². В тоже время при температурах отжига слоев со структурой перовскита выше 120°C максимальное значение токов короткого замыкания не превышало 14.0 мА/см².

Работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф23РНФ-160 и Российского научного фонда № 23-42-10029 (<https://rscf.ru/project/23-42-10029/>) от 20.12.2022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao P., Grätzel M., Nazeeruddin M.K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications // *Energy and Environmental Science*. 2014. V. 7. № 8. P. 2448.
2. Yin W.J., Yang J.H., Kang J., Yan Y., Wei S.H. Halide perovskite materials for solar cells: A theoretical review // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 17. P. 8926–8942.
3. Brenner T.M., Egger D.A., Kronik L., Hodes G., Cahen D. Hybrid organic – Inorganic perovskites: Low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties // *Nature Reviews Materials*. 2016. V. 1. № 1. P. 15007.
4. Li W.G., Rao H.S., Chen B.X., Wang X.D., Kuang D. Bin. A formamidinium-methylammonium lead iodide perovskite single crystal exhibiting exceptional optoelectronic properties and long-term stability // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. № 36. P. 19431–19438.
5. Zhumekenov A.A., Saidaminov M.I., Haque M.A., Alarousu E., Sarmah S.P., Murali B., Dursun I., Miao X.H., Abdelhady A.L., Wu T., Mohammed O.F., Bakr O.M. Formamidinium Lead Halide Perovskite Crystals with Unprecedented Long Carrier Dynamics and Diffusion Length // *ACS Energy Lett.* 2016. V. 1. № 1. P. 32–37.
6. Brivio F., Frost J.M., Skelton J.M., Jackson A.J., Weber O.J., Weller M.T., Goñi A.R., Leguy A.M.A., Barnes P.R.F., Walsh A. Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide // *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* 2015. V. 92. № 14. P. 144308.
7. 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. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. № 6. P. 1989–1997.
8. 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. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance // *Science*. 2016. V. 354. № 6309. P. 206–209.
9. Eperon G.E., Hörantner M.T., Snaith H.J. Metal halide perovskite tandem and multiple-junction photovoltaics // *Nature Reviews Chemistry*. 2017. V. 1. № 12. P. 0095.
10. Spivak Y., Muratova E., Moshnikov V., Tuchkovsky A., Vrublevsky I., Lushpa N. Improving the Conductivity of the PEDOT:PSS Layers in Photovoltaic Cells Based on Organometallic Halide Perovskites // *Materials*. 2022. V. 15. № 3. P. 990.
11. Aleshin A.N., Shirinkin P.P., Khripunov A.K., Saprykina N.N., Shcherbakov I.P., Trapeznikova I.N., Aleshin P.A., Petrov V.N. Photoluminescence and Photoconductivity of Lead Halide Perovskite Films Modified with Mixed Cellulose Esters // *Tech. Phys.* 2021. V. 66. № 7. P. 827–834.
12. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Chikalova-Luzina O.P., Matyushkin L.B., Ovezov M.K., Ershova A.M., Trapeznikova I.N., Petrov V.N. Photo- and electroluminescence features of films and field effect transistors based on inorganic perovskite nanocrystals embedded in a polymer matrix // *Synth. Met.* 2020. V. 260. P. 116291.
13. Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. Фотолюминесценция нанокристаллов перовскитов CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) и твердых растворов на их основе // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51. № 10. С. 1387–1392.
14. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Gushchina E. V., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A. Solution-processed field-effect transistors based on polyfluorene – cesium lead halide nanocrystals composite films with small hysteresis of output and transfer characteristics // *Org. Electron.* 2017. V. 50. P. 213–219.
15. Алешин А.Н., Щербаков И.П., Трапезникова И.Н., Петров В.Н. Полевые транзисторы с высокой подвижностью и малым гистерезисом передаточных характеристик на основе пленок CH₃NH₃PbBr₃ // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 12. С. 2457–2461.
16. Алешин А.Н., Щербаков И.П., Кириленко Д.А., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. Светоизлучающие полевые транзисторы на основе композитных пленок полифлуорена и нанокристаллов CsPbBr₃ // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61. № 2. С. 388–394.
17. Li G., Tan Z.K., Di D., Lai M.L., Jiang L., Lim J.H.W., Friend R.H., Greenham N.C. Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix // *Nano Letters*. 2015. V. 15. № 4. P. 2640–2644.
18. Perumal A., Shendre S., Li M., Tay Y.K.E., Sharma V.K., Chen S., Wei Z., Liu Q., Gao Y., Buenconsejo P.J.S., Tan S.T., Gan C.L., Xiong Q., Sum T.C., Demir H.V. High brightness formamidinium lead bromide perovskite nanocrystal light emitting devices // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 36733.
19. Lu M., Zhang Y., Wang S., Guo J., Yu W.W., Rogach A.L. Metal Halide Perovskite Light-Emitting Devices: Promising Technology for Next-Generation Displays // *Advanced Functional Materials*. 2019. V. 29. № 30. P. 1–35.
20. Guner T., Demir M.M. A Review on Halide Perovskites as Color Conversion Layers in White Light Emitting Diode Applications // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2018. V. 215. № 13. P. 1–11.

21. *Tiwari A., Satpute N.S., Mehare C.M., Dhoble S.J.* Challenges, recent advances and improvements for enhancing the efficiencies of ABX_3 -based PeLEDs (perovskites light emitting diodes): A review // *J. Alloys and Compounds*. 2021. V. 850. P. 156827.
22. *Dou L., Yang Y.M., You J., Hong Z., Chang W.H., Li G., Yang Y.* Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 5404.
23. *Zhao Y., Zhu K.* Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications // *Chemical Society Reviews*. 2016. V. 45. № 3. P. 655–689.
24. *Saidaminov M.I., Haque M.A., Savoie M., Abdelhady A.L., Cho N., Dursun I., Buttner U., Alarousu E., Wu T., Bakr O.M.* Perovskite Photodetectors Operating in Both Narrowband and Broadband Regimes // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. № 37. P. 8144–8149.
25. *Oku T.* Crystal Structures of $CH_3NH_3PbI_3$ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells // *Solar Cells – New Approaches and Reviews*. 2015. P. 77–101.
26. *Cai B., Zhang W.H., Qiu J.* Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells // *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 2015. V. 36. № 8. P. 1183–1190.
27. *Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S.II.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. № 9. P. 897–903.
28. *Jain S.M., Philippe B., Johansson E.M.J., Park B.W., Rensmo H., Edvinsson T., Boschloo G.* Vapor phase conversion of PbI_2 to $CH_3NH_3PbI_3$: Spectroscopic evidence for formation of an intermediate phase // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. № 7. P. 1–40.