

**Жантуаров С.Р.^{1,2*}, Жолдыбаев К.С.^{1,2}, Алдияров А.У.³,
Мухамедшина Д.М.¹, Токмолдин Н.С.^{1,3}, Карни М.Дж.⁴**

¹ТОО Физико-технический институт, Казахстан, г. Алматы

²Сатпаев Университет (бывш. КазНИТУ им. К.И.Сатпаева), Казахстан, г. Алматы

³Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

⁴Университет Суонси, Великобритания, г. Суонси

*e-mail: sultzhantuarov@mail.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Данная работа посвящена теоретическому изучению перовскитных солнечных элементов. Перовскитные солнечные элементы, состоящие из свинцово-галлоидных метил-аммониевых соединений, привлекают к себе внимание своей высокой эффективностью и потенциально низкой стоимостью изготовления. Сочетание данных двух факторов позволяет в перспективе получать высокопроизводительные солнечные батареи на их основе, которые по себестоимости будут ниже применяемых сегодня производственных образцов фотоэлементов, при сопоставимых с ними показателях эффективности. С помощью программы AFORS-HET-1D было проведено моделирование перовскитного фотоэлектрического преобразователя. Была получена модель данного преобразователя, определены значения параметров цепи, характеризующих эффективность: напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, фактор заполнения. В ходе моделирования определено влияние толщины слоев, составляющих солнечный элемент, на производительность и квантовую эффективность. Также были проведены работы по оптимизации фотоэлемента для выявления потенциала дальнейшего роста его эффективности. После оптимизации была получена модель на основе перовскитов с эффективностью равной 17%.

Ключевые слова: перовскит, солнечный элемент, моделирование, программа AFORS-HET-1D, фотовольтаика.

Zhantuarov S.R.^{1,2}, Zholdybaev K.S.^{1,2}, Aldiyarov A.U.³,
Muchamedshina D.M.¹, Tokmoldin N.S.^{1,3}, Carnie M.J.⁴

¹Institute of Physics and Technology, Kazakhstan, Almaty

²Satbaev University, Kazakhstan, Almaty

³Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

⁴Swansea University, UK, Swansea

*e-mail: sultzhantuarov@mail.ru

Modeling of perovskite solar cells

This paper is devoted to the theoretical study of perovskite solar cells. Perovskite solar cells consisting of lead-halide methyl ammonium compounds attract attention with their high efficiency and potentially low manufacturing cost. The combination of these two factors makes it possible in the future to obtain high-performance solar cells based on them, which at cost will be lower than the production samples of photovoltaic cells used today, with comparable performance indicators. A perovskite photoelectric converter was simulated by AFORS-HET-1D program. A model of this converter was obtained, the values of the circuit parameters characterizing the efficiency were determined: no-load voltage, short-circuit current, filling factor. During the simulation, the effect of the thickness of the layers that make up the solar cell on the performance and quantum efficiency was determined. Work was also carried out to

optimize this photocell to identify the potential for further growth of its efficiency. After optimization, a perovskite-based model was obtained with an efficiency of 17%.

Key words: perovskite, solar cells, modeling, AFORS-HET-1D program, photovoltaics, promising material.

Жантуаров С.Р.^{1,2*}, Жолдыбаев Қ.С.^{1,2}, Алдияров Ә.Ү.³,
Мухамедшина Д.М.¹, Токмолдин Н.С.^{1,3}, Карни М.Дж.⁴

¹Физика-техникалық институты, Қазақстан, Алматы қ.

²Сәтпаев университеті, Қазақстан, Алматы қ.

³Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

⁴Суонси университеті, Ұлыбритания, Суонси қ.

*e-mail: sultzhantuarov@mail.ru

Перовскитті күн сәулелік элементтер модельдеу

Бұл мақалада күн сәулелерінің теориялық зерттеулеріне арналған. AFORS-HET-1D бағдарламасын қолданып, перовскит фотоэлектрлік түрлендіргіші қолданылды. Қорғасын-галлоидті метил аммоний қосылыстарынан тұратын Перовскит күн батареялары олардың жоғары өнімділігі мен ықтимал төмен өндірістік шығындарымен назар аударады. Бұл екі фактордың комбинациясы келешекте олар негізінде жоғары тиімді күн батареяларын алуға мүмкіндік береді, бұл қазіргі кезде қолданылатын фотовольтаикалық жасушалар үлгілерінің салыстырмалы көрсеткіштерімен салыстырғанда төмен болады. Осы жұмыста гетерокөшуді күн батареяларын үлгілеу үшін программалық пакетті қолдана отырып, перовскит фотоэлектрлік түрлендіргіштің моделі алынды, тиімділікті сипаттайтын тізбектердің параметрлері анықталды: кернеу, қысқа тұйықталу тогы, толтыру коэффициенті. Модельдеу кезінде күн батареясын өнімділікке және кванттық тиімділікке негізделген қабаттардың қалыңдығының әсері анықталды. Сондай-ақ, фотоэлемент тиімділігін одан әрі арттырудың әлеуетін анықтау үшін жұмыс жүргізілді. Оңтайландырудан кейін, тиімділігі 17% тиімді болатын перовскитке негізделген модель алынды.

Түйін сөздер: перовскит, күн сәулелік элементтерді, модельдеу, AFORS-HET-1D программасы, фотовольтаика перспективті материал.

Введение

Перовскитные солнечные батареи начали активно изучать с 2009 года. За это время наметилась чёткая динамика по росту эффективности преобразования солнечной энергии: от 3,8% до более 20% [1]. Кроме того, изготовление перовскитных фотопреобразователей производят при низких температурах (<150 °C) [2], что означает, что производство перовскитных преобразователей менее энергозатратно. Перовскитные элементы могут быть изготовлены из широко распространённого и доступного материала [3], а следовательно будут быстрее окупаться.

В данной работе, используя программу для моделирования солнечных элементов AFORS-HET-1D, была получена модель фотоэлемента, проведена оптимизация данной модели для выявления потенциала дальнейшего роста его эффективности. AFORS-HET-1D позволяет рассчитывать эффективность солнечных батарей, вольт-амперные характеристики и квантовую эффективность, если предварительно задать ряд параметров. Нашей задачей, являлось, изучив

литературные источники, отыскать необходимые параметры и сделать пробную модель солнечного элемента на основе перовскита.

Материалы и методы

Для проведения модельных расчетов были использованы параметры функциональных слоев, приведенные в иных источниках. В их числе ширина запрещенной зоны; концентрация, подвижность, тепловая скорость носителей заряда; коэффициенты рекомбинации. Параметры для моделей каждого слоя приведены в соответствующих таблице 1 ниже.

При построении модели были в программе выставлены следующие условия: DC (постоянный ток); Illumination (освещение): On (вкл.); spectral (спектральный) – вкл. освещение фронтальное; количество шагов для вычисления IV (ВАХ) в диапазоне 0-1,1 составляло 12, в диапазоне 0-1,2 составляло 13. Результаты по моделированию в виде параметров приведены в таблице 4 (Voc – напряжение холостого хода, Jsc – ток короткого замыкания, FF – фактор заполнения.)

Таблица 1 – Параметры для слоя Spiro-OMETAD [4-8], перовскитного слоя [14-25], диоксида титана [19-26]

| # | Spiro-OMETAD | CH ₃ NH ₃ PbI ₃ | TiO ₂ |
|--|-----------------------------------|--|--|
| Dielectric constant (диэлектрическая постоянная), ϵ_c | 3 ⁴ | 20, 07 ⁹ | 31 ¹⁹ |
| Electron affinity χ_i , [eV] (средство электронов), [эВ] | 2,2 ⁴ | 4,1 ¹⁰ | 4 ²⁰ |
| Eg (bandgap), [ev] (ширина запрещенной зоны), [эВ] | 2,91 ⁴ | 1,5 ¹¹ | 3,2 ¹⁹ |
| Eg (opt. bandgap), [ev] (оптическая ширина запрещенной зоны), [эВ] | 2,98 ⁵ | 1,52 ¹² | 3,0 ²¹ |
| Nc (effective conduction band density), [cm ⁻³] плотность состояний зоны проводимости, [см ⁻³] | 2,5*10 ²⁰ ⁴ | 0,01549*10 ²⁰ ⁹ | 7,65732*10 ²⁰ ²² |
| Nv (effective valence band density), [cm ⁻³] плотность состояний валентной зоны, [см ⁻³] | 2,5*10 ²⁰ ⁴ | 0,15926*10 ²⁰ ⁹ | 0,17327*10 ²⁰ ²² |
| μ_n (effective electron mobility), [cm ² /Vs] (подвижность электронов), [см ² /Вс] | 10 ⁻⁴ ⁴ | 12,5 ¹³ | 7 ²³ , |
| μ_p (effective hole mobility), [cm ² /Vs] (подвижность дырок), [см ² /Вс] | 10 ⁻⁴ ⁴ | 7,5 ¹³ | 0,0369 ²⁴ |
| Na (doping concentration acceptors), [cm ⁻³] (акцепторная примесная концентрация), [см ⁻³] | 10 ¹⁹ ⁶ | 4*10 ¹⁴ ¹⁴ | 0 ²⁴ |
| Nd (doping concentration donators), [cm ⁻³] (донорная примесная концентрация), [см ⁻³] | 0 ⁴ | 2,8* 10 ¹⁷ ¹⁴ | 10 ¹⁹ ²⁵ |
| ve (electron thermal velocity), [cm/s] (тепловая скорость электронов), [см/с] | 10 ⁷ ⁷ | 3,816*10 ³ ¹⁵ | 10,665*10 ⁴ ¹⁵ |
| vh (hole thermal velocity), [cm/s] (тепловая скорость дырок), [см/с] | 10 ⁷ ⁷ | 3,017*10 ³ ¹⁵ | 3,016*10 ⁴ ¹⁵ |
| ρ (layer dencity), [g*cm ⁻³] (плотность слоя), [г*см ³] | 1 ⁸ | 4,2864 ¹⁶ | 2,9 ²⁶ |
| gae (auger electron recombination coefficient) [cm ⁶ /s] (коэффициент рекомбинации Оже-электронов), [см ⁶ /с] | 0 ⁴ | 10 ⁻²⁸ ¹⁷ ; | 0 ²² |
| band to band recombination coefficient, [cm ³ /s] (излучательная рекомбинация), [см ³ /с] | 0 ⁴ | 10 ⁻¹⁰ ¹⁸ | 0 ²² |

Результаты и их обсуждение

В таблице 2 представлены результаты моделирования в программе AFORS-HET-1D при различных значениях толщины составных слоёв солнечного элемента: 50, 100, 150, 200, 300 нм. Перебираются все возможные комбинации с целью нахождения оптимальных значений толщин.

На основе указанных данных можно заключить, что заметнее на эффективность влияют TiO₂ (диоксид титана – слой *n*-типа) и (CH₃NH₃PbI₃) перовскит, а Spiro-OMETAD (слой *p*-типа), кроме изменения на 0,01 % в последнем случае, не оказывает такого влияния. Также стоит отметить, что с ростом толщины перовскита или с уменьшением толщины диоксида титана, повышается эффективность моделируемого солнечного элемента. Кроме того, в программе были построены вольтамперные характеристики для

каждых толщин, данные которых приведены на рисунке 1 (см. ниже). По вольтамперным характеристикам также видно, что плотность тока в моделях растёт с увеличением толщины перовскита: самая высокая плотность тока у элементов с наибольшей толщиной перовскитов – 300 нм. Воздействие толщины диоксида титана на графиках лучше всего просматривается при толщинах 300 нм, где у модели с толщиной слоя диоксида титана 200 нм, плотность тока – $J_{sc} = 18,75$ мА/см², немного ниже значений плотности тока у элементов с толщиной диоксида титана 100 нм – $J_{sc} = 19,06$ мА/см². Подобная ситуация аналогична и для слоёв с толщинами диоксида титана 50 нм и 100 нм, у которых плотность тока немного выше по значениям: $J_{sc} = 11,78$ мА/см² (TiO₂ – 250 нм) против $J_{sc} = 11,61$ мА/см² (TiO₂ – 100 нм), и $J_{sc} = 16,35$ мА/см² (TiO₂ – 100 нм) против $J_{sc} = 16,19$ мА/см² (TiO₂ – 150 нм).

Таблица 2 – Варьирование всех трёх слоев

| № | Слои | Толщина, нм | Параметры цепи | Эффективность |
|----|--|-------------------|--|---------------|
| 1 | Перовскит, TiO ₂ , Spiro-OMeTAD | 100 100 100 | Voc=1077 мВ, Jsc=11,61 мА/см ² , FF=87,63% | 10,96% |
| 22 | Перовскит, TiO ₂ , Spiro-OMeTAD | 100 50 100 | Voc=1079 мВ, Jsc=11,78 мА/см ² , FF=87,55% | 11,13% |
| 33 | Перовскит, TiO ₂ , Spiro-OMeTAD | 100 100 50 | Voc=1077 мВ, Jsc=11,61 мА/см ² , FF=87,64% | 10,96% |
| 44 | Перовскит, TiO ₂ , Spiro-OMeTAD | 200 100 100 | Voc=1066 мВ, Jsc=16,35 мА/см ² , FF=83,48% | 14,55% |
| 55 | Перовскит, TiO ₂ , Spiro-OMeTAD | 200 150 100 | Voc=1066 мВ, Jsc=16,19 мА/см ² , FF=73,89% | 12,75% |
| 66 | Перовскит, TiO ₂ , Spiro-OMeTAD | 200 100 150 | Voc=1066 мВ, Jsc=16,35 мА/см ² , FF=83,48% | 14,55% |
| 77 | Перовскит, TiO ₂ , Spiro-OMeTAD | 300 100 100 | Voc=1059 мВ, Jsc=19,06 мА/см ² , FF=83,93% | 16,94% |
| 88 | Перовскит, TiO ₂ , Spiro-OMeTAD | 300 200 100 | Voc=1059 мВ, Jsc=18,75 мА/см ² , FF=83,92% | 16,66% |
| 99 | Перовскит, TiO ₂ , Spiro-OMeTAD | 300 100 200 | Voc=1059 мВ, Jsc=19,06 мА/см ² , FF=83,92% | 16,93% |

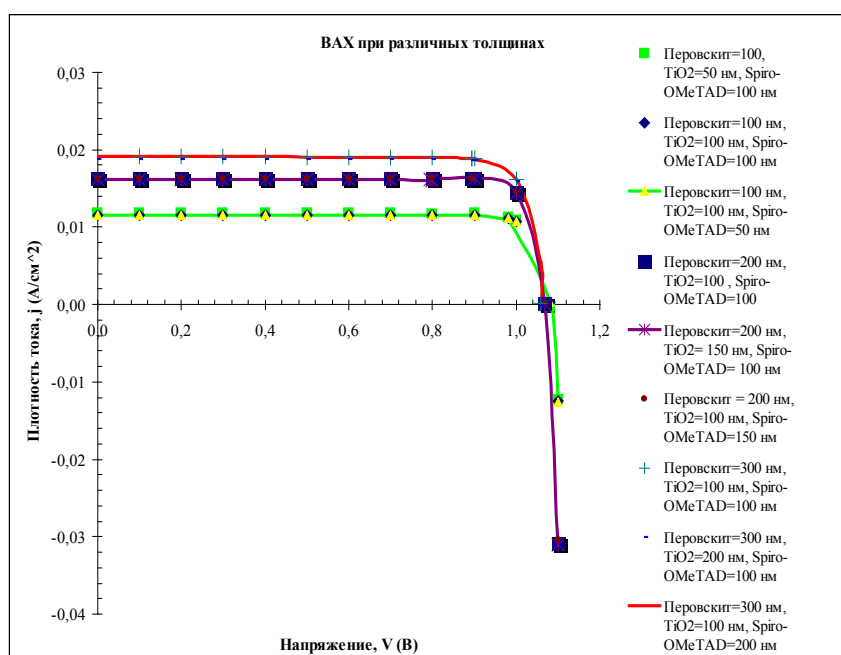


Рисунок 1 – Вольтамперные характеристики моделей перовскитных солнечных элементов при различных толщинах

Этот факт позволяет перейти к следующему шагу: из имеющихся данных по толщинам выбрать самую удачную комбинацию. В связи с тем, что толщина Spiro-OMeTAD не влияла на эффективность, кроме одного случая, где произошло изменение на 0,01 %, можно для данного слоя выбрать три варианта толщины: 200 нм, 150

нм, 100 нм. Для перовскита можно максимальную толщину, для TiO_2 – минимальную. В итоге имеем три варианта: 1) перовскит – 300 нм, TiO_2 – 50 нм, Spiro-OMeTAD – 200 нм, 2) перовскит – 300 нм, TiO_2 – 50 нм, Spiro-OMeTAD – 150 нм, 3) перовскит – 300 нм, TiO_2 – 50 нм, Spiro-OMeTAD – 100 нм.

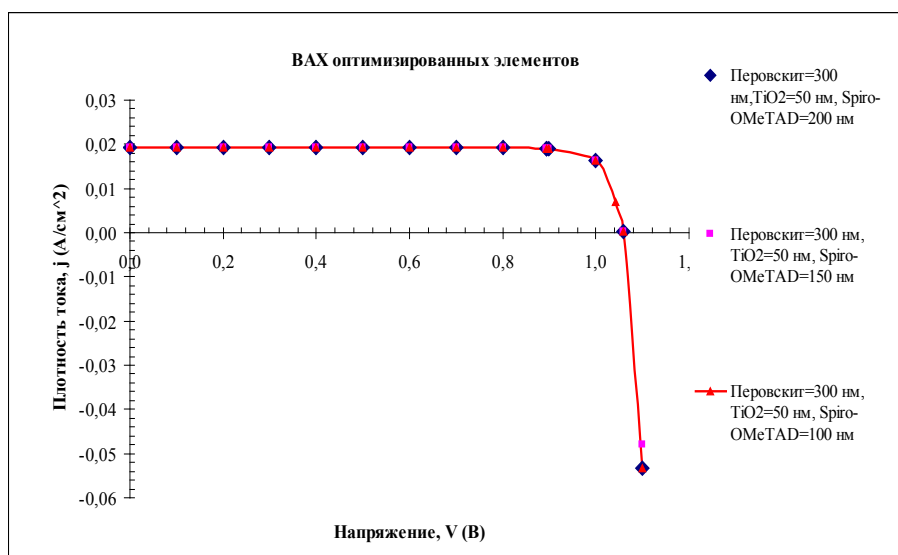


Рисунок 2 – Вольтамперные характеристики модели оптимизированных элементов при различных толщинах Spiro-OMeTAD

В ходе моделирования результат в трёх комбинациях совпадает: $V_{oc}=1059$ мВ, $J_{sc}=19,26$ мА/см², $FF=83,93\%$, $Eff=17,11\%$. Минимальная толщина TiO_2 и максимальная толщина перовскита позволила поднять эффективность, тогда как Spiro-OMeTAD – не повлиял на нее. На практике Spiro-OMeTAD, закрывая перовскит, обеспечивает его защиту, поэтому данный слой можно делать толще. Если смотреть с точки зрения модели, то на эффективность это не должно влиять. Тогда получается, что оптимальной

комбинацией будет является: перовскит – 300 нм, TiO_2 – 50 нм, Spiro-OMeTAD – 200 нм. Среди возможных вариаций, эффективность в этом случае самая высокая – 17,11%.

Программа AFORS-НЕТ позволяет получать не только вольтамперные характеристики модели солнечных элементов, но и рассчитывать квантовую эффективность (КЭ), поэтому для различных толщин перовскита была вычислена квантовая эффективность, результаты которых приведены на рисунке 3 и таблице 3.

Таблица 3 – Данные по толщинам слоев и результатам: по коэффициентам преобразованной эффективности (ConvEff) и по току внешней квантовой эффективности (I_{eqe})

| № | Толщины слоев, нм | Результаты |
|---|--|---|
| 1 | Перовскит – 100, TiO_2 – 50, Spiro-OMeTAD – 100 | ConvEff=0,911, $I_{eqe}=120,010$ mA/cm ² |
| 2 | Перовскит – 200, TiO_2 – 50, Spiro-OMeTAD – 150 | ConvEff=0,934, $I_{eqe}=165,381$ mA/cm ² |
| 3 | Перовскит – 300, TiO_2 – 50, Spiro-OMeTAD – 200 | ConvEff=0,94, $I_{eqe}=190,604$ mA/cm ² |

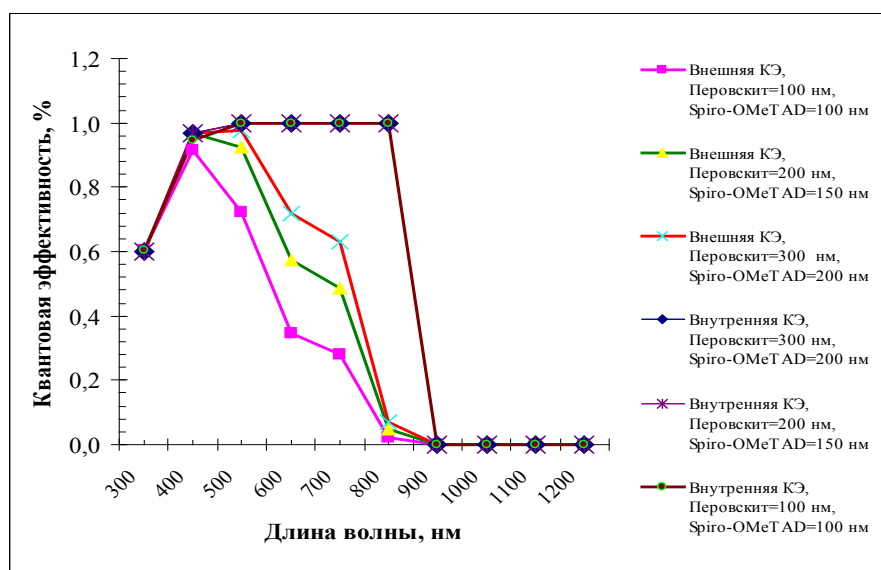


Рисунок 3 – Графики квантовой эффективности для различных толщин перовскита

Из таблицы и рисунков видно, что увеличивается коэффициент преобразованной эффективности и ток внешней квантовой эффективности с ростом толщины перовскита.

Заключение

Поиск и использование данных из различных работ даёт возможность делать в программных средах модели солнечных элементов, которые вполне по КПД соответствуют реальным прототипам – 17,11%. Также в работе была выявлена и рассмотрена зависимость эффективности модели солнечного элемента от толщин перовскита

и диоксида титана через построение в программе вольт-амперных характеристик и квантовой эффективности. В результате моделирования установлено, что эффективность элемента зависит пропорционально от толщины перовскита и обратно пропорционально от толщины диоксида титана. Также продемонстрирована возможность использовать программу AFORS-HET для построения моделей перовскитных солнечных элементов.

Благодарность. Работа была выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках гранта ИРН AP05133651.

Литература

- 1 Yang W. S. et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells // *Science*. – 2017. – Т. 356. – №. 6345. – С. 1376-1379.
- 2 Williams A. E. et al. Perovskite processing for photovoltaics: a spectro-thermal evaluation // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Т. 2. – №. 45. – С. 19338-19346.
- 3 Kazim S. et al. Perovskite as light harvester: a game changer in photovoltaics // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Т. 53. – №. 11. – С. 2812-2824.
- 4 Liu F. et al. Numerical simulation: toward the design of high-efficiency planar perovskite solar cells // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Т. 104. – №. 25. – С. 253508.
- 5 Krishna A. et al. Novel hole transporting materials based on triptycene core for high efficiency mesoscopic perovskite solar cells // *Chemical Science*. – 2014. – Т. 5. – №. 7. – С. 2702-2709.
- 6 García-Cañadas J. et al. Determination of electron and hole energy levels in mesoporous nanocrystalline TiO₂ solid-state dye solar cell // *Synthetic metals*. – 2006. – Т. 156. – №. 14-15. – С. 944-948.
- 7 Anwar F. et al. Effect of Different HTM Layers and Electrical Parameters on ZnO Nanorod-Based Lead-Free Perovskite Solar Cell for High-Efficiency Performance // *International Journal of Photoenergy*. – 2017. – Т. 2017.
- 8 Abate A. et al. Lithium salts as “redox active” p-type dopants for organic semiconductors and their impact in solid-state dye-sensitized solar cells // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Т. 15. – №. 7. – С. 2572-2579.

- 9 Brandt R. E. et al. Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites // *MRS Communications*. – 2015. – Т. 5. – №. 2. – С. 265-275.
- 10 Frost J. M. et al. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells // *Nano letters*. – 2014. – Т. 14. – №. 5. – С. 2584-2590.
- 11 Feng W. Perovskite Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – Т. 24. – С. 151.
- 12 Ke X. et al. Optical band gap transition from direct to indirect induced by organic content of CH₃NH₃PbI₃ perovskite films // *Applied Physics Letters*. – 2015. – Т. 107. – №. 9. – С. 091904.
- 13 Ponceca Jr C. S. et al. Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Т. 136. – №. 14. – С. 5189-5192.
- 14 Wang Q. et al. Qualifying composition dependent p and n self-doping in CH₃NH₃PbI₃ // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Т. 105. – №. 16. – С. 163508.
- 15 X.-Y. Zhu and V. Podzorov Charge Carriers in Hybrid Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites Might Be Protected as Large Polarons // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015 – Т.6 – №.23 – С. 4758–4761.
- 16 Starr D. E. et al. Direct observation of an inhomogeneous chlorine distribution in CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x layers: surface depletion and interface enrichment // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – Т. 8. – №. 5. – С. 1609-1615.
- 17 Cadelano M. et al. Photoexcitations and Emission Processes in Organometal Trihalide Perovskites // *Perovskite Materials- Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. – InTech, 2016.
- 18 Hutter E. M. et al. Charge carriers in planar and meso-structured organic–inorganic perovskites: mobilities, lifetimes, and concentrations of trap states // *The journal of physical chemistry letters*. – 2015. – Т. 6. – №. 15. – С. 3082-3090.
- 19 Soga T. (ed.). Nanostructured materials for solar energy conversion. – Elsevier, 2006.
- 20 Hope G. A., Bard A. J. Platinum/titanium dioxide (rutile) interface. Formation of ohmic and rectifying junctions // *J. Phys. Chem.* – 1983. – Т. 87. – №. 11. – С. 1979-84.
- 21 Морозов А. Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана. – Москва, 2014.
- 22 Enright B., Fitzmaurice D. Spectroscopic determination of electron and hole effective masses in a nanocrystalline semiconductor film // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Т. 100. – №. 3. – С. 1027-1035.
- 23 Mizuno T. et al. Electric field thermopower modulation analysis of an interfacial conducting layer formed between Y₂O₃ and rutile TiO₂ // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Т. 110. – №. 6. – С. 063719.
- 24 Deskins N. A., Dupuis M. Intrinsic hole migration rates in TiO₂ from density functional theory // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Т. 113. – №. 1. – С. 346-358.
- 25 Sathasivam S. et al. Tungsten doped TiO₂ with enhanced photocatalytic and optoelectrical properties via aerosol assisted chemical vapor deposition // *Scientific reports*. – 2015. – Т. 5. – С. 10952.
- 26 Anderson O. et al. Density and Young's modulus of thin TiO₂ films // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. – 1997. – Т. 358. – №. 1-2. – С. 315-318.

References

- 1 W.S. Yang, B.W. Park, E.H. Jung, N.J. Jeon, Y.C. Kim, D.U. Lee, and S.I. Seok, *Science*, 356(6345), 1376-1379 (2017).
- 2 A.E. William, P.J. Holliman, M.J. Carnie, M.L. Davies, D.A. Worsley, and T.M. Watson, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(45), 19338-19346 (2014).
- 3 S. Kazim, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and S. Ahmad, *Angewandte Chemie International Edition*, 53(11), 2812-2824 (2014).
- 4 F. Liu, J. Zhu, J. Wei, Y. Li, M. Lv, S. Yang, ... and S. Dai, *Applied Physics Letters*, 104(25), 253508 (2014).
- 5 Krishna, D. Sabba, H. Li, J. Yin, P.P. Boix, C. Soci, ... and A.C. Grimsdale, *Chemical Science*, 5(7), 2702-2709 (2014).
- 6 J. García-Cañadas, F. Fabregat-Santiago, H.J. Bolink, E. Palomares, G. Garcia-Belmonte, and J. Bisquert, *Synthetic metals*, 156 (14-15), 944-948 (2006).
- 7 F. Anwar, R. Mahbub, S.S. Satter, and S.M. Ullah, *International Journal of Photoenergy* (2017).
- 8 Abate, T. Leijtens, S. Pathak, J. Teuscher, R. Avolio, M.E. Errico, ... and H.J. Snaith, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(7), 2572-2579 (2013).
- 9 R.E. Brandt, V. Stevanović, D.S. Ginley, and T. Buonassisi, *MRS Communications*, 5(2), 265-275 (2015).
- 10 J.M. Frost, K.T. Butler, F. Brivio, C.H. Hendon, M. Van Schilfegaarde, and A. Walsh, *Nano letters*, 14(5), 2584-2590 (2014).
- 11 H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.B. Song, H.S. Duan, ... and Y. Yang, *Science*, 345(6196), 542-546 (2014).
- 12 X. Ke, J. Yan, A. Zhang, B. Zhang, and Y. Chen, *Applied Physics Letters*, 107(9), 091904 (2015).
- 13 C.S. Ponceca Jr, T.J. Savenije, M. Abdellah, K. Zheng, A. Yartsev, T. Pascher, ... and J.P. Wolf, *Journal of the American Chemical Society*, 136(14), 5189-5192 (2014).
- 14 Q. Wang, Y. Shao, H. Xie, L. Lyu, X. Liu, Y. Gao, and J. Huang, *Applied Physics Letters*, 105(16), 163508 (2014)
- 15 X.-Y. Zhu and V. Podzorov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 (23), 4758–4761 (2015)

- 16 D.E. Starr, G. Sadoughi, E. Handick, R.G. Wilks, J.H. Alsmeier, L. Köhler, ... and M. Bär, *Energy & Environmental Science*, 8(5), 1609-1615 (2015)
- 17 M. Cadelano, M. Saba, N. Sestu, V. Sarritzu, D. Marongiu, F. Chen, ... and G. Bongiovanni, *Perovskite Materials-Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, InTech (2016).
- 18 E.M. Hutter, G.E. Eperon, S.D. Stranks, and T.J. Savenije, *The journal of physical chemistry letters*, 6(15), 3082-3090 (2015).
- 19 Soga Tetsuo, ed, *Nanostructured materials for solar energy conversion*, (Elsevier, 2006), 595 p.
- 20 G.A. Hope, and A.J. Bard, *J. Phys. Chem*, 87(11), 1979-84 (1983)
- 21 A.N. Morozov *Sintez i catalyticheskie svoistva nanostructuirovannyh pokrytii dioksida titana*, (Moskva, 2014), 160 p. (in Russ).
- 22 Enright & D. Fitzmaurice, *The Journal of Physical Chemistry*, 100(3), 1027-1035 (1996).
- 23 T. Mizuno, Y. Nagao, A. Yoshikawa, K. Koumoto, T. Kato, Y. Ikuhara, and H. Ohta, *Journal of Applied Physics*, 110(6), 063719 (2011).
- 24 N.A. Deskins, and M. Dupuis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(1), 346-358 (2008).
- 25 S. Sathasivam, D.S. Bhachu, Y. Lu, N. Chadwick, S.A. Althabaiti, A.O. Alyoubi, ... and I.P. Parkin, *Scientific reports*, 5, 10952 (2015).
- 26 O. Anderson, C.R. Ottermann, R. Kuschnereit, P. Hess, and K. Bange *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 358(1-2), 315-318 (1997).