

УДК 620.91

**В. А. Кинев, А. Д. Дмитриева, П. П. Гладышев****Перовскитные фотоэлектрические преобразователи  
без дырочнопроводящих буферных слоев**

*Проводится обзор исследований в области формирования фотоэлектрических преобразователей на основе органо-неорганических перовскитов без дырочнопроводящих буферных слоев с использованием углеродных материалов в качестве тыльного контакта.*

*Ключевые слова: органо-неорганические перовскиты, перовскитные фотоэлектрические преобразователи, перовскитные солнечные батареи*

**Об авторах**

**Кинев Владислав Александрович** – аспирант, ассистент кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна». *E-mail:* vladkinya@gmail.com. 141980 Московская область, г. Дубна, ул. Университетская, д. 19.

**Дмитриева Анастасия Дмитриевна** – студент кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

**Гладышев Павел Павлович** – доктор химических наук, профессор кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Полупроводниковые фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) являются наиболее эффективными устройствами для превращения энергии солнечной радиации в электрическую энергию. Исключительные фотовольтаические свойства, продемонстрированные для органо-неорганических гибридных свинцово-галогенидных перовскитов (например,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), привлекли огромное внимание со стороны ученых всего мира [1–6]. Интригующие оптоэлектронные характеристики включают широкое спектральное поглощение, малую энергию связи экситонов, высокую подвижность носителей зарядов и значительную диффузионную длину заряда [7–11]. Органо-неорганические гибридные свинцово-галогенидные перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) быстро появились на переднем крае фотоэлектрических технологий с сертифицированной степенью преобразования мощности 22,1% [12].

В типичных ПСЭ обычно используют конфигурацию устройства  $\text{TiO}_2/\text{перовскит}/\text{ДПМ}/\text{Au}$ , в которой РТАА (политриариламин) или  $\text{spiro-OMeTAD}$  являются наиболее частым выбором для материалов дырочной проводимости (ДПМ) [13–15]. Однако высокая стоимость  $\text{spiro-OMeTAD}$  или РТАА и их нестабильность под воздействием

атмосферного воздуха становятся серьезной проблемой для развития ПСЭ [16–18]. К счастью, материал перовскита, такой как  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , обладает высокой подвижностью носителей заряда, поэтому он может служить в качестве самого переносчика дырок, что делает излишним использование дополнительного материала для их транспортировки [19–23]. Однако отсутствие слоя ДПМ вызывает снижение эффективности ПСЭ, поскольку ДПМ не только переносит дырки, но и блокирует электроны, препятствуя рекомбинации зарядов, что является очень важным моментом.

Не содержащие ДПМ перовскитные солнечные элементы в основном включают в себя ПСЭ на основе Au или на основе углерода [19; 21; 24–27]. Однако для дорогостоящего Au-электрода требуется высоковакуумная методика испарения в сочетании с миграцией Au через слой переноса дырок в слой перовскита, тем самым ограничивая его коммерческое применение [28–31].

**Перовскитные солнечные элементы без дырочнопроводящих буферных слоев с использованием углеродных материалов**

Для создания простого и недорогого фотогальванического устройства были разработаны углеродсодержащие ПСЭ, не содержащие ДПМ [20; 21; 23; 32–36]. Углеродные материалы, особенно графит, углеродная сажа и углеродные нанотрубки, обладают такими характеристиками, как низкая стоимость, вы-

сокая электропроводность, доступность, контролируемая пористость, химическая стабильность и экологичность [37]. Пользуясь этими преимуществами, углерод считается наиболее перспективным для электродных материалов [22; 38]. В 2013 году группа Хан впервые сообщила об углеродсодержащих мезоскопических перовскитных солнечных элементах (м-ПСЭ) без ДПМ [20]. Мезоскопический трехслойный каркас может быть изготовлен простой и дешевой технологией трафаретной печати, которая предлагает более положительную перспективу для коммерческого производства [38]. Кроме того, они использовали  $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3)_x(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{PbI}_3$  (далее (5-AVA) $_x$ (MA) $_{1-x}$ PbI $_3$ ) в качестве светопоглотителя в виде м-ПСЭ и достигли сертифицированной эффективности 12,84%, которая была стабильной в течение более 1000 часов без инкапсуляции на атмосферном воздухе под воздействием света АМ 1,5G [21]. Недавно они изготовили крупногабаритный (10×10 см<sup>2</sup>) печатный мезоскопический перовскитный солнечный модуль с эффективностью, превышающей 10%, стабильной в местных условиях окружающей среды в течение 1 месяца и устойчивостью к хранению более одного года [39]. Таким образом, отличные характеристики углеродсодержащего м-ПСЭ без использования ДПМ делают его одним из наиболее перспективных солнечных элементов для коммерциализации.

ПСЭ с углеродным покрытием без ДПМ могут быть разделены на две категории на основе различных типов углеродных электродов, таких как мезоскопический углеродный электрод и плоский углеродный электрод. Как проиллюстрировано на рис. 1а, типичные не содержащие ДПМ мезоскопические углеродсодержащие ПСЭ (м-УПСЭ) имеют тройной мезоскопический слой, включающий TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и углерод, действующие как слой переноса электронов, разделительный слой и слой сбора дырок соответственно. Тройные слои представляют собой экран, напечатанный на подложке FTO слой за слоем с последующим спеканием. Затем раствор прекурсора перовскита инфильтрируют в мезоскопический каркас путем нанесения капель раствора прекурсора со стороны углерода. Кристаллы перовскита образуются после отжига. Схематичная структура планарного не содержащего ДПМ углеродсодержащего ПСЭ (п-УПСЭ) состоит из FTO/TiO<sub>2</sub>/перовскит/углерод, как показано на рис. 1б. В отличие от м-УПСЭ, п-УПСЭ изготавливаются так же, как обычные ПСЭ с использованием Au-электрода. Слои TiO<sub>2</sub> и перовскита осаждаются методом спинкотинга на тонкий планарный слой TiO<sub>2</sub>, нанесенный на FTO, а затем слой углерода наносится на поверхность перовскитового слоя [23; 35; 40].

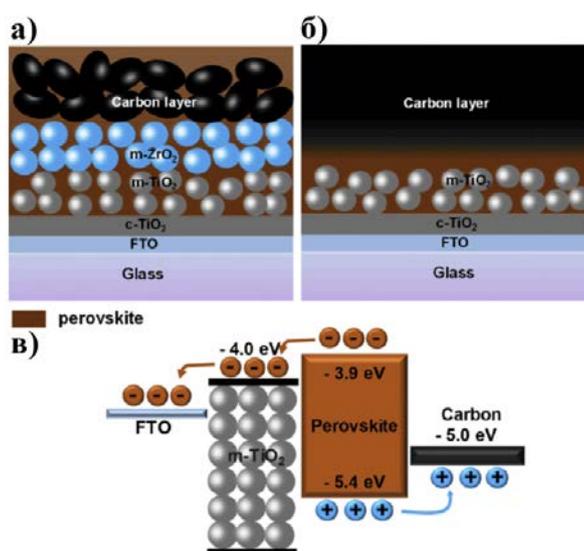


Рис. 1. Схематическая иллюстрация структуры устройств (а) м-УПСЭ и (б) п-УПСЭ.  
(в) Диаграмма энергетических диапазонов слоев устройства УПСЭ [22]

Выравнивание уровней энергии для трех функциональных слоев в устройстве УПСЭ представлено на рис. 1в. Полоса зоны проводимости ( $-3,9$  эВ) перовскита  $\text{MAPbI}_3$  выше, чем полоса зоны проводимости ( $-4,0$  эВ)  $\text{TiO}_2$ , а край валентной зоны ( $-5,4$  эВ) ниже уровня Ферми ( $-5,0$  эВ) углерода. После поглощения перовскитным абсорбером светового излучения в зоне проводимости и валентной зоне  $\text{MAPbI}_3$  генерируются электроны и дырки. Затем фотогенерированные электроны двигаются в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ , а дырки извлекаются углеродом. В м-УПСЭ без ДПМ

для отделения слоя  $\text{TiO}_2$  и углерода обычно используется разделительный слой, такой как м- $\text{ZrO}_2$ . Из-за отсутствия ДПМ-слоя непосредственный контакт  $\text{TiO}_2$  и углеродного слоя может привести к короткому замыканию, а затем серьезно повлиять на работу устройства. Однако разделительный слой не нужен для п-УПСЭ без ДПМ, толстый слой перовскитного материала на поверхности  $\text{TiO}_2$  обычно очень сильно отделяет  $\text{TiO}_2$  и углерод. Основные достижения исследований УПСЭ без ДПМ представлены в таблице.

**Основные устройства типа СПСЭ без ДПМ и показания их эффективности**

Структура устройства	PCE (%)	Ref.
FTO/( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{carbon}$ )/ $\text{MAPbI}_3$	6,64	[20]
FTO/( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{carbon}$ )/ $\text{MAPbI}_3$	12,84	[21]
FTO/( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{carbon}$ )/ $\text{MAPbI}_3$	13,89	[44]
FTO/( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{carbon}$ )/ $\text{MAPbI}_3$	14,50	[43]
FTO/( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{carbon}$ )/ $\text{MAPbI}_3$	15,60	[42]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{MAPbI}_3$ /carbon	8,31	[36]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{MAPbI}_3$ /carbon	9,08	[30]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{MAPbI}_3$ /carbon	13,53	[35]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{MAPbI}_3$ /carbon	14,38	[45]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{MAPbI}_3$ /CNTs	6,29	[48]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{MAPbI}_3$ /MCWNTs	12,67	[49]
FTO/ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{MAPbI}_3$ /MCWNTs	15,23	[52]
FTO/( $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{carbon}$ )/ $\text{MAPbI}_3$	8,24	[50]
FTO/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ / $\text{MAPbI}_3$ /carbon	11,90	[51]
FTO/ $\text{TiO}_2$ /CsPbBr <sub>3</sub> /carbon	6,70	[47]
FTO/ $\text{TiO}_2$ /(FA) <sub>x</sub> (MA) <sub>1-x</sub> PbI <sub>3</sub> /carbon	13,03	[46]

Для коммерциализации ПСЭ необходимо изготовить крупногабаритные перовскитные солнечные модули (ПСМ). Недавно Ху и др. [39] успешно достигли новых результатов при создании УПСЭ без ДПМ размерами до  $100 \text{ см}^2$ , используя экономичную технологию трафаретной печати (рис. 2а). Углеродсодержащие перовскитные солнечные модули (УПСМ) ( $10 \times 10 \text{ см}^2$ ) состояли из 10 последовательно соединенных ячеек (рис. 2б), показывающих эффективность  $10,4\%$  на активной площади  $49 \text{ см}^2$ . ПСМ без инкапсулирования демонстрировали хорошую стабильность при непрерывном освещении в течение 1000 часов в условиях окружающей среды с температу-

рой  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  и влажностью (RH)  $54\%$  соответственно. Температура поверхности устройства достигла  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  и стабилизировалась в течение всего испытания при непрерывном освещении. Они также тестировали наружную стабильность инкапсулированных устройств в течение 1 месяца в местной среде со средней температурой около  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  и RH  $80\%$  в Ухане (Китай) и ухудшения не наблюдалось. Кроме того, они изготовили полностью пригодную для печатания перовскитную солнечную панель размером  $7 \text{ м}^2$  (рис. 2в), демонстрируя хорошую воспроизводимость технологии трафаретной печати при изготовлении высокопроизводительных ПСМ и хорошую стабиль-

ность в темноте в течение 1 года. Это проложило путь для реализации эффективных и стабильных ПСМ большой площади для промышленного развертывания. В то же время группа Субодх также изготовила ПСМ 70 см<sup>2</sup>

на основе точно такой же структуры, которая демонстрировала стабильность в окружающей среде более 2000 ч со снижением эффективности менее чем на 5% [41].

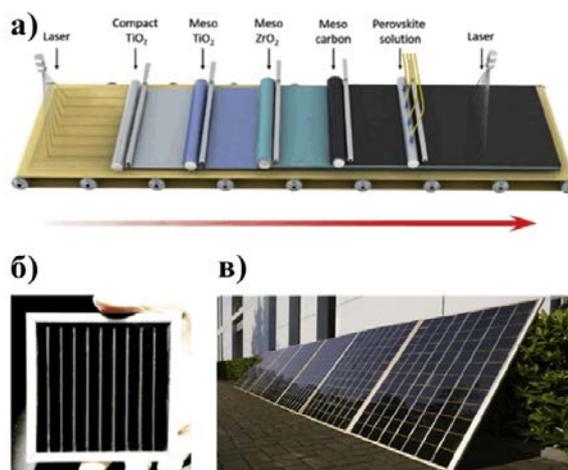


Рис. 2. (а) Схематическая иллюстрация предлагаемой производственной линии ПСМ. (б) Изображение монолитного печатного ПСМ с 10 субэлементами. (в) Изображение 7 м<sup>2</sup> печатных панелей из перовскита [22]

### Заключение

В этом обзоре мы сосредоточились на последних достижениях и достижениях недорогих УПСЭ, не содержащих ДПМ, в отношении модификации перовскита, оптимизации функциональных слоев, технологии осаждения перовскита и последующей обработки, а также ПСМ с большей площадью. В частности,  $(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ , основанные на УПСЭ без ДПМ, демонстрируют высокую стабильность при непрерывном освещении и в условиях окружающей среды, что делает его одним из наиболее перспективных солнечных элементов для коммерциализации. Тем не менее, текущая эффективность для УПСЭ без ДПМ по-прежнему ниже, чем у обычных ПСЭ на основе ДПМ. Поэтому повышение эффективности устройств является основным приоритетом.

Мы считаем, что эффективность УПСЭ без ДПМ может быть дополнительно активизирована следующими методами: 1. Оптимизировать параметры процесса изготовления, такие как температура отжига, скорость печати и методы последующей обработки, чтобы лучше контролировать морфологию пленки перовскита. Уменьшение неоднородности

оптоэлектронных свойств пленок перовскита способствовало бы лучшему переносу носителей заряда и более высокому уровню эффективности. 2. Уменьшить рекомбинацию носителей заряда в солнечных ячейках без ДПМ. Рекомбинация обычно происходит на границах материалов перовскит/ $\text{TiO}_2$  и перовскит/ $\text{C}$ , а также на границах зерен кристаллов. Различные дефекты могут выступать в роли ловушек и локализовать носители заряда, которые в конечном итоге теряются в результате безызлучательной рекомбинации, вызывая падение эффективности. 3. УПСМ без ДПМ продемонстрировали превосходную стабильность. Однако механизм этого не был полностью понят. Будущая работа также должна быть сосредоточена на изучении взаимосвязи между стабильностью устройства и его внутренним интерфейсом, а также должен быть проанализирован механизм старения различных компонентов в ПСЭ.

Модули УПСЭ без ДПМ предлагают большую перспективу для коммерческого применения, но есть еще аспекты, на которые следует обратить внимание прежде, чем они выйдут на рынок: 1) если говорить о токсичности свинца, то необходимо установить за-

щитные меры и стандарты во время промышленного производства; 2) инкапсулирующие материалы и процессы должны быть оптимизированы для повышения стабильности модулей в разных средах; 3) необходимо разработать и внедрить стратегии устойчивой переработки для фотодеградированного MAPbI<sub>3</sub>.

### Библиографический список

1. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6050–6051.
2. Im J.-H., Lee C.-R., Lee J.-W., Park S.-W., Park N.-G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell // *Nanoscale*. 2011. V. 3. P. 4088–4093.
3. Ahn N., Son D.-Y., Jang I.-H., Kang S.M., Choi M., Park N.-G. Highly reproducible perovskite solar cells with average efficiency of 18.3% and best efficiency of 19.7% fabricated via Lewis base adduct of lead (II) iodide // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 8696–8699.
4. Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells // *Nature*. 2015. V. 517. P. 476–480.
5. Li X., Bi D., Yi C., D'ecoppet J.-D., Luo J., Zakeeruddin S.M., Hagfeldt A., Gratzel M. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells // *Science*. 2016. V. 353. P. 58–62.
6. McMeekin D.P., Sadoughi G., Rehman W., Eperon G.E., Saliba M., Horantner M.T., Haghighirad A., Sakai N., Korte L., Rech B., Johnston M.B., Herz L.M., Snaith H.J. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells // *Science*. 2016. V. 351. P. 151–155.
7. Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M.J., Leijtens T., Herz L.M., Petrozza A., Snaith H.J. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber // *Science*. 2013. V. 342. P. 341–344.
8. Pazos-Outon L.M., Szumilo M., Lamboll R., Richter J.M., Crespo-Quesada M., Abdi-Jalebi M., Beeson H.J., Vrucinic M., Alsari M., Snaith H.J., Ehrler B., Friend R.H., Deschler F. Photon recycling in lead iodide perovskite solar cells // *Science*. 2016. V. 351. P. 1430–1433.
9. Blancon J.-C., Tsai H., Nie W., Stoumpos C., Pedesseau L., Katan C., Kepenekian M., Soe C., Appavoo K., Sfeir M. Extremely efficient internal exciton dissociation through edge states in layered 2D perovskites // *Science*. 2017. V. 355. P. 1288–1291.
10. Guo Z., Wan Y., Yang M., Snaider J., Zhu K., Huang L. Long-range hot-carrier transport in hybrid perovskites visualized by ultrafast microscopy // *Science*. 2017. V. 356. P. 59–62.
11. Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S.S., Lam Y.M., Gratzel M., Mhaisalkar S., Sum T.C. Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> // *Science*. 2013. V. 342. P. 344–347.
12. Yang W.S., Park B.-W., Jung E.H., Jeon N.J., Kim Y.C., Lee D.U., Shin S.S., Seo J., Kim E.K., Noh J.H. Iodide management in formamidinium-lead-halidebased perovskite layers for efficient solar cells // *Science*. 2017. V. 356. P. 1376–1379.
13. Gratzel M. The light and shade of perovskite solar cells // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. P. 838–842.
14. Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Gratzel M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells // *Nature*. 2013. V. 499. P. 316–319.
15. Gratzel M. The rise of highly efficient and stable perovskite solar cells // *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. P. 487–491.
16. Leijtens T., Eperon G.E., Pathak S., Abate A., Lee M.M., Snaith H.J. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO<sub>2</sub> with meso-structured organometal tri-halide perovskite solar cells // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. P. 2885.
17. Berhe T.A., Su W.-N., Chen C.-H., Pan C.-J., Cheng J.-H., Chen H.-M., Tsai M.-C., Chen L.-Y., Dubale A.A., Hwang B.-J. Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 323–356.
18. Docampo P., Bein T. A long-term view on perovskite optoelectronics // *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. P. 339–346.
19. Xu L., Xiong Y., Mei A., Hu Y., Rong Y., Zhou Y., Hu B., Han H. Efficient Perovskite Photovoltaic-Thermoelectric Hybrid Device // *Advanced Energy Materials*. 2018. V. 8(13). P. 1702937.
20. Ku Z., Rong Y., Xu M., Liu T., Han H. Full printable processed mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells with carbon counter electrode // *Sci. Rep.* 2013. V. 3.
21. Mei A., Li X., Liu L., Ku Z., Liu T., Rong Y., Xu M., Hu M., Chen J., Yang Y., Gratzel M., Han H. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability // *Science*. 2014. V. 345. P. 295–298.
22. Cai Y., Lusheng L., Peng G. Promise of commercialization: Carbon materials for low-cost perovskite solar cells // *Chinese Physics*. 2018. V. 27.1. P. 018805.
23. Wei Z., Chen H., Yan K., Yang S. Inkjet printing and instant chemical transformation of a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells // *Angew. Chem.* 2014. V. 126. P. 13455–13459.
24. Etgar L. Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells // *Springer*. 2016.

25. Laban W.A., Etgar L. Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 3249–3253.
26. Shi J., Dong J., Lv S., Xu Y., Zhu L., Xiao J., Xu X., Wu H., Li D., Luo Y. Holeconductor-free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: high efficiency and junction property // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 063901.
27. Xiao Y., Han G., Chang Y., Zhang Y., Li Y., Li M. Investigation of perovskitesensitized nanoporous titanium dioxide photoanodes with different thicknesses in perovskite solar cells // *J. Power Sources.* 2015. V. 286. P. 118–123.
28. Zhou H., Shi Y., Dong Q., Zhang H., Xing Y., Wang K., Du Y., Ma T. Holeconductor-free, metal-electrode-free  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  heterojunction solar cells based on a low-temperature carbon electrode // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 3241–3246.
29. Domanski K., Correa-Baena J.-P., Mine N., Nazeeruddin M.K., Abate A., Saliba M., Tress W., Hagfeldt A., Gratzel M. Not all that glitters is gold: metal migration-induced degradation in perovskite solar cells // *ACS Nano.* 2016. V. 10. P. 6306–6314.
30. Guerrero A., You J., Aranda C., Kang Y.S., Garcia-Belmonte G., Zhou H., Bisquert J., Yang Y. Interfacial degradation of planar lead halide perovskite solar cells // *ACS Nano.* 2016. V. 10. P. 218–224.
31. Verdingovas V., Müller L., Jellesen M.S., Grummen F.B., Ambat R. Effect of iodine on the corrosion of Au-Al wire bonds // *Corros. Sci.* 2015. V. 97. P. 161–171.
32. Gholipour S., Correa-Baena J.P., Domanski K., Matsui T., Steier L., Giordano F., Tajabadi F., Tress W., Saliba M., Abate A. Highly efficient and stable perovskite solar cells based on a low-cost carbon cloth // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6.
33. Chen H., Wei Z., Zheng X., Yang S. A scalable electrodeposition route to the low-cost, versatile and controllable fabrication of perovskite solar cells // *Nano Energy.* 2015. V. 15. P. 216–226.
34. Ito S., Mizuta G., Kanaya S., Kanda H., Nishina T., Nakashima S., Fujisawa H., Shimizu M., Haruyama Y., Nishino H. Light stability tests of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells using porous carbon counter electrodes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 27102–27108.
35. Wei H., Xiao J., Yang Y., Lv S., Shi J., Xu X., Dong J., Luo Y., Li D., Meng Q. Freestanding flexible carbon electrode for highly efficient hole-conductor-free perovskite solar cells // *Carbon.* 2015. V. 93. P. 861–868.
36. Zhang F., Yang X., Wang H., Cheng M., Zhao J., Sun L. Structure engineering of hole-conductor free perovskite-based solar cells with low-temperature processed commercial carbon paste as cathode // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. P. 16140–16146.
37. Hu R., Chu L., Zhang J., Li X., Huang W. Carbon materials for enhancing charge transport in the advancements of perovskite solar cells // *J. Power Sources.* 2017. V. 361. P. 259–275.
38. Yang Y., Pham N. D., Yao D., Zhu H., Yarlagadda P., Wang H. Inorganic p-type semiconductors and carbon materials based hole transport materials for perovskite solar cells // *Chinese Chemical Letters.* 2018.
39. Hu Y., Si S., Mei A., Rong Y., Liu H., Li X., Han H. Stable large-area ( $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) printable mesoscopic perovskite module exceeding 10% efficiency // *Sol. RRL.* 2017. V. 1.
40. Jiang X., Yu Z., Lai J., Zhang Y., Hu M., Lei N., Wang D., Yang X., Sun L. Interfacial engineering of perovskite solar cells by employing a hydrophobic copper phthalocyanine derivative as hole-transporting material with improved performance and stability // *ChemSusChem.* 2017. V. 10. P. 1838–1845.
41. Priyadarshi A., Haur L.J., Murray P., Fu D., Kulkarni S., Xing G., Sum T.C., Mathews N., Mhaisalkar S.G. A large area ( $70 \text{ cm}^2$ ) monolithic perovskite solar module with a high efficiency and stability // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 3687–3692.
42. Rong Y., Hou X., Hu Y., Mei A., Liu L., Wang P., Han H. Synergy of ammonium chloride and moisture on perovskite crystallization for efficient printable mesoscopic solar cells // *Nat. Commun.* 2017. V. 8.
43. Sheng Y., Hu Y., Mei A., Jiang P., Hou X., Duan M., Hong L., Guan Y., Rong Y., Xiong Y. Enhanced electronic properties in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  via LiCl mixing for hole-conductor-free printable perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 4. P. 16731–16736.
44. Chen J., Xiong Y., Rong Y., Mei A., Sheng Y., Jiang P., Hu Y., Li X., Han H. Solvent effect on the hole-conductor-free fully printable perovskite solar cells // *Nano Energy.* 2016. V. 27. P. 130–137.
45. Chen H., Wei Z., He H., Zheng X., Wong K.S., Yang S. Solvent engineering boosts the efficiency of paintable carbon-based perovskite solar cells to beyond 14% // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6. P. 216–226.
46. Bai S., Cheng N., Yu Z., Liu P., Wang C., Zhao X.-Z. Cubic: column composite structure  $(\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2)_x(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{PbI}_3$  for efficient hole-transport material-free and insulation layer free perovskite solar cells with high stability // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 190. P. 775–779.
47. Liang J., Wang C., Wang Y., Xu Z., Lu Z., Ma Y., Zhu H., Hu Y., Xiao C., Yi X. All inorganic perovskite solar cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 15829–15832.
48. Li Z., Kulkarni S.A., Boix P.P., Shi E., Cao A., Fu K., Batabyal S.K., Zhang J., Xiong Q., Wong L.H. Laminated carbon nanotube networks for metal electrode-free efficient perovskite solar cells // *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 6797–6804.
49. Wei Z., Chen H., Yan K., Zheng X., Yang S. Hysteresis-free multi-walled carbon nanotube-based

perovskite solar cells with a high fill factor // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 24226–24231.

50. Wang B., Liu T., Zhou Y., Chen X., Yuan X., Yang Y., Liu W., Wang J., Han H., Tang Y. Hole-conductor-free perovskite solar cells with carbon counter electrodes based on ZnO nanorod arrays // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 27078–27082.

51. Cheng N., Liu P., Bai S., Yu Z., Liu W., Guo S.-S., Zhao X.-Z. Application of mesoporous

SiO<sub>2</sub> layer as an insulating layer in high performance hole transport material free CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells // J. Power Sources. 2016. V. 321. P. 71–75.

52. Zheng X., Chen H., Li Q., Yang Y., Wei Z., Bai Y., Qiu Y., Zhou D., Wong K.S., Yang S. Boron doping of multiwalled carbon nanotubes significantly enhances hole extraction in carbon-based perovskite solar cells // Nano Lett. 2017. V. 17. P. 2496–2505.

---

*Поступила в редакцию*  
16.12.2019