

УДК 621.315.592.4:549.641.1

А.Г.Белоус¹, О.И.Вьюнов^{1*}, С.Д.Кобилянская¹, А.А.Ищенко², А.В.Кулинич²

**ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛЕНОК
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
ОТ СООТНОШЕНИЯ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ И PbI_2 В ИСХОДНЫХ РАСТВОРАХ**

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина*

² *Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина*

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Исследовано влияние условий синтеза (температуры и различных соотношений исходных реагентов $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в начальных растворах) на микроструктуру, фазовый состав, спектры поглощения и люминесценции органо-неорганических пленок галогенидных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Ключевые слова: органо-неорганические перовскиты, микроструктура, фазовый состав, спектры поглощения, спектры люминесценции.

ВВЕДЕНИЕ. К органо-неорганическим галогенидным перовскитам APbX_3 ($\text{A} - \text{CH}_3\text{NH}_3$, $\text{X} - \text{Cl, Br, I}$) в последнее время проявляется значительный научный интерес, поскольку на их основе возможна разработка элементов для преобразования солнечной энергии [1]. Этот класс соединений позволяет достичь высокого уровня фотовольтаических свойств при относительно низких затратах на их получение. Синтезировать органо-неорганические галогенидные перовскиты можно из растворов при невысоких температурах (80–150 °С). В то же время данные материалы имеют ряд недостатков, в частности, они характеризуются нестабильной структурой, которая деградирует под влиянием влаги и/или температуры [2]. С целью повышения химической стабильности органо-неорганических перовскитов были предприняты попытки улучшить морфологию пленок [3], изучить механизмы деградации [4, 5], разработать соответствующие конструкции элементов преобразования солнечной энергии, в которых обеспечивается защита пленок на основе органо-неорганических перовскитов от внешних воздействий [6].

Синтезируя перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, в ка-

честве исходных реагентов обычно используют соли $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и PbI_2 . Синтез пленок проводят в одну или две стадии [1]. В одну стадию пленку $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ получают осаждением на подложке из предварительно приготовленного раствора $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и PbI_2 , взятых в необходимых соотношениях. При получении органо-неорганических перовскитов применяли растворители, способные к координации Pb^{2+} : γ -бутиролактон (ГБЛ), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) [7]. Качество пленки при одностадийном осаждении в значительной степени определяется процессами усадки и кристаллизации. Эти процессы при нагревании протекают одновременно, часто приводя к значительной усадке и, как следствие, к получению пленок с низким качеством [8, 9].

При использовании в качестве растворителя ДМФА или ГБЛ пленка $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ со структурой перовскита формируется через несколько минут при термообработке и имеет плохое качество покрытия поверхности [10]. Быстрое образование кристаллической структуры связывают с тем, что исходные реагенты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и PbI_2 легко растворяются в ДМФА и ГБЛ с образованием катионов, ионов или ком-

© А.Г.Белоус, О.И.Вьюнов, С.Д.Кобилянская, А.А.Ищенко, А.В.Кулинич, 2017

плексов с молекулами растворителя [1]. Применение как растворителя ДМСО приводит к образованию прочных комплексов ДМСО–PbI₂, что замедляет кристаллизацию перовскитной структуры при термообработке пленки и, как следствие, приводит к повышению ее качества [7, 11].

Используя одностадийный метод синтеза, авторы работы [12] впервые получили пленку CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x с равномерным покрытием подложки. Растворителем служил ДМФА, в котором были растворены CH₃NH₃Cl и PbI₂ в мольном соотношении 1:3.

Растворители ДМФА и ДМСО при синтезе органо-неорганических перовскитов могут передавать пару электронов для образования аддуктов Льюиса с Pb²⁺. При растворении PbI₂ в ДМФА или ДМСО образуется светло-желтый раствор. Однако при добавлении избытка ионов иода раствор становится темно-желтым. Это связано с тем, что в растворе, в зависимости от концентрации ионов иода, образуются комплексы PbI₃⁻, PbI₄²⁻. В работе [3] установлено, что присутствие в растворе прекурсоров, которые используются для синтеза органо-неорганических перовскитов, различных комплексов (PbI₃⁻, PbI₄²⁻) по-разному влияет на микроструктуру полученной пленки. В частности, было показано [13], что варьирование стехиометрического соотношения CH₃NH₃I : PbI₂ от 1:1 до 1:3 в исходных растворах приводит к существенным изменениям в микроструктуре пленок. Это связано с различной степенью координации иод-плюмбатов в исходном растворе. Данное направление синтеза органо-неорганических пленок галогенидных перовскитов представляется весьма перспективным. Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии на микроструктуру, фазовый состав, спектры поглощения и люминесценции различных соотношений CH₃NH₃I : PbI₂ в исходных растворах при синтезе органо-неорганических пленок галогенидных перовскитов CH₃NH₃PbI₃. Выяснению этих вопросов посвящена наша работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходными реагентами были иодид свинца PbI₂ (х.ч.) и CH₃NH₃Cl (х.ч.), а также предварительно синтезированный CH₃NH₃I. Для этого иодистово-

дородную кислоту (раствор 57 % мас. в воде, х.ч.) и метиламин (раствор 40 % в метаноле, х.ч.) перемешивали в ледяной бане в течение 2 ч. Затем раствор выпаривали при 50 °С в течение 1 ч. Осадок (CH₃NH₃I) промывали три раза диэтиловым эфиром, сушили в вакууме и использовали далее без дополнительной очистки. Растворителем служил предварительно осушенный диметилформамид (ДМФА, х.ч.).

Для получения структур состава CH₃NH₃PbI₃ исходные реагенты PbI₂ и CH₃NH₃I в стехиометрических соотношениях 1:1, 1:2 и 1:3 растворяли в ДМФА и перемешивали при температуре 70 °С в течение 1 ч до оптической прозрачности растворов от светло-желтого до оранжево-коричневого цвета. Для стабилизации структуры перовскита в состав CH₃NH₃PbI₃ дополнительно вводили CH₃NH₃Cl в количестве 0.28 % мас. Синтез проводили в сухом боксе с относительной влажностью не более 10 %. Полученный раствор наносили на подложки из стекла методом spin-coating. Скорость вращения подложки составляла 40 об/с. Термообработку пленок осуществляли в температурном интервале 80–150 °С. Образовавшиеся пленки идентифицировали рентгенографическим методом по дифрактограммам порошков, снятым на установке ДРОН-4-07 (CuK_α-излучение). Микроструктурные исследования проводили с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и сканирующего электронного микроскопа SEC mi-niSEM SNE 4500MB.

Спектры поглощения и флуоресценции пленок органо-неорганических перовскитов на стеклянных подложках регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 (Япония) и спектрофлуориметре Solar-СМ2203 (Беларусь).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 показаны рентгенограммы пленок органо-неорганического перовскита CH₃NH₃PbI₃ после термообработки при 80 (а) и 150 °С (б), полученных при различных соотношениях исходных реагентов (PbI₂ и CH₃NH₃I). При соотношении 1:1 образец является однофазным при 80 °С, однако содержит фазу разложения PbI₂ при 150 °С. При соотношении 1:3 образец содержит остатки органических соединений при 80 °С, которые удаляются при

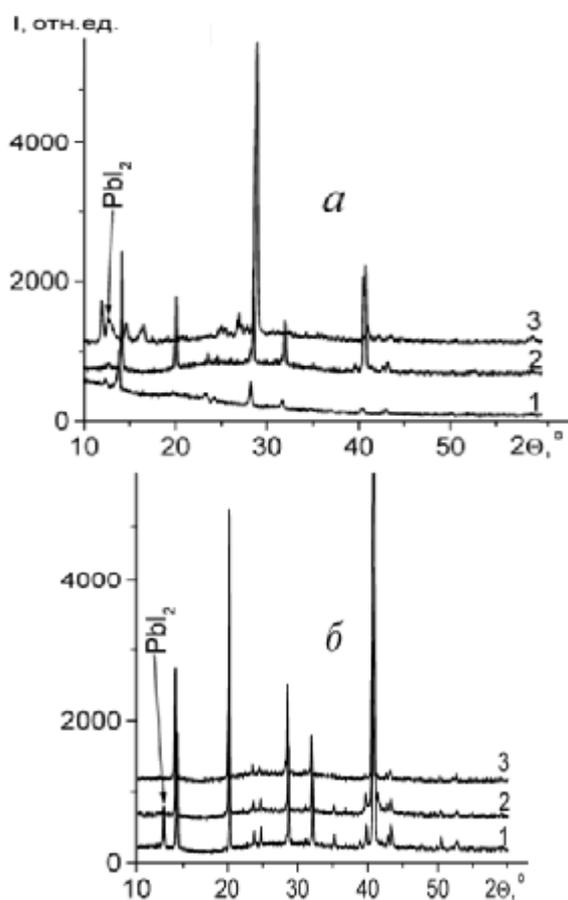


Рис. 1. Рентгенограммы пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ после термообработки при 80°C (а) и 150°C (б), полученных при различных соотношениях исходных реагентов (PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$): 1 – 1:1; 2 – 1:2; 3 – 1:3.

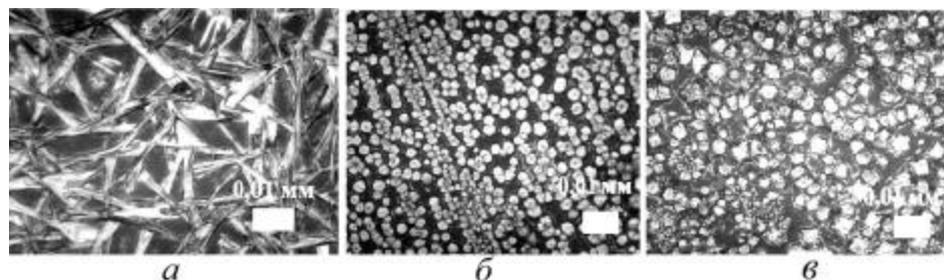


Рис. 2. Микроструктура пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ после термообработки при 80°C при различных соотношениях исходных реагентов: а – 1:1; б – 1:2; в – 1:3.

термообработке при 150°C . При соотношении 1:2 образец является однофазным в широком интервале температур.

Микроструктура пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученных методом spin-coating из растворов

с разным соотношением исходных реагентов PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (в стехиометрических соотношениях 1:1, 1:2 и 1:3), показана на рис. 2. Как видно из рисунка, форма и размер частиц пленок сильно зависит от стехиометрического соотношения исходных реагентов. При $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1$ пленки состоят из иглоподобных частиц, которые расположены вдоль плоскости подложки (рис. 2, а). В случае $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:2$ были получены частички округлой формы (рис. 2, б). При увеличении количества метиламмоний иодида ($\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:3$) наблюдается плавный переход от круглых частиц к оgranенным (рис. 2, в). Во всех трех случаях частицы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ преимущественно расположены в один слой.

По данным интерферометрии толщина пленок при стехиометрическом соотношении исходных реагентов (PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) и температуре термообработки 80°C составляет 900 нм. Округлая форма частиц (в образцах с соотношением $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:2$ и $1:3$) затрудняет интерферометрические исследования, однако сохранение интенсивности рентгеновских пиков (данные не приводятся) позволяет предположить, что и толщина пленки также сохраняется.

На рис. 3 показаны фрагменты рентгенограмм (в области первых наиболее интенсивных пиков) пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученных при соотношении $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:2$ и после термообработки при 150°C с различным количеством нанесенных слоев. Видно, что высота рентгеновских пиков возрастает с увеличением количества слоев. Это позволяет предположить, что толщина полученной многослойной структуры нелинейно зависит от количества слоев в ней.

Изучены спектры поглощения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ после термообработки при 80°C , полученных при различных соотношениях исходных реагентов (рис. 4). Сравнение кри-

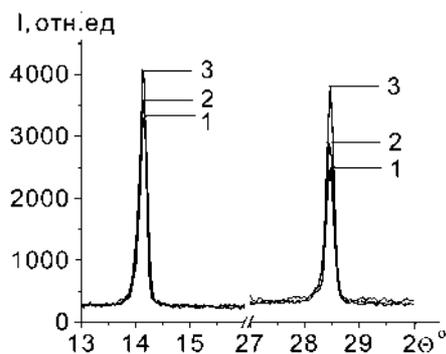


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученных при соотношении $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:2$ после термообработки при 150°C с различным количеством нанесенных слоев: 1 (1), 2 (2) и 3 слоя (3).

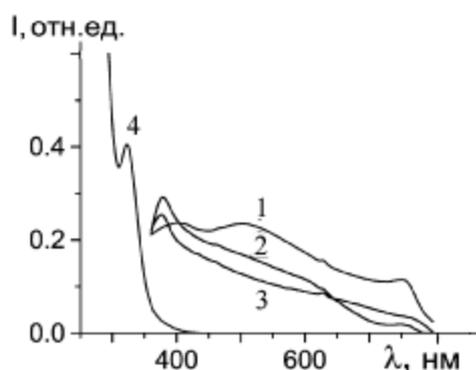


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ после термообработки при 80°C , полученных при различных соотношениях исходных реагентов (PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$): 1:1 (1); 1:2 (2); 1:3 (3), а также исходного раствора для нанесения пленок в ДМФА (4).

вых 1–3 показывает, что с увеличением содержания $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ поглощение становится более избирательным — усиливается полоса в области 350–400 нм, а поглощение в остальной части исследованного диапазона снижается. В то же время в растворе область поглощения находится в диапазоне до 350 нм, причем полоса в области 327 нм может свидетельствовать о частичном взаимодействии компонентов смеси в растворе с образованием комплексов.

Интенсивность флуоресценции пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученных после термообработки при 80°C , закономерно возрастает при изменении соотношения исходных компонентов в ряду 1:1, 1:2 и 1:3. Аналогичная за-

кономерность наблюдается для образцов после термообработки при 150°C , хотя интенсивность флуоресценции в этом случае меньше. Максимумы полос в спектрах люминесценции пленок 1:2 и 1:3 совпадают с литературными данными (765 нм) [14]. Полоса флуоресценции пленки 1:1 сдвинута bathochromно (рис. 5), что, по-видимому, объясняется большей оптической плотностью на длинноволновом краю полосы поглощения этой пленки (рис. 4). Действительно, внутреннее перепоглощение (эффект внутреннего фильтра) может приводить к bathochromному сдвигу и падению интенсивности люминесценции [15].

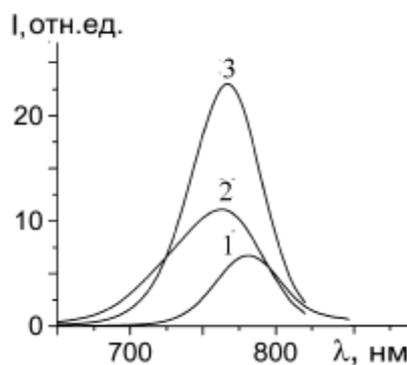


Рис. 5. Спектры флуоресценции пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ после термообработки при 80°C , полученных при различных соотношениях исходных реагентов (PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$): 1:1 (1); 1:2 (2); 1:3 (3). Возбуждение при 450 нм.

ВЫВОДЫ. Исследовано влияния условий синтеза (температуры и различных соотношений исходных реагентов $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в начальных растворах) на микроструктуру, фазовый состав, спектры поглощения и люминесценции органо-неорганических пленок галогенидных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Температурный интервал формирования однофазного продукта ограничен неполным взаимодействием и присутствием промежуточных фаз (при температурах ниже 80°C), разложением перовскитной структуры с образованием PbI_2 (выше 150°C). При стехиометрическом соотношении исходных реагентов пленки состоят из иглообразных частиц, а при увеличении содержания метиламмоний ио-

дида наблюдается переход к частицам округлой, и, далее, ограненной формы. При этом поглощение в оптическом диапазоне становится более избирательным: усиливается полоса в области 350–400 нм.

ЗАЛЕЖНІСТЬ МІКРОСТРУКТУРИ І ВЛАС-
ТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ОРГАНО-НЕОРГАНІЧ-
НИХ ПЕРОВСКІТІВ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ВІД СПІВ-
ВІДНОШЕННЯ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ І PbI_2 У ВИХІДНИХ
РОЗЧИНАХ

А.Г.Білоус¹, О.І.В'юнов^{1*}, С.Д. Кобилянська¹,
О.О.Іщенко², А.В.Кулініч²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. ака-
деміка Палладіна, 32–34, Київ, 03142, Україна

² Інститут органічної хімії НАН України,
вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна
* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Досліджено вплив умов синтезу (темпера-
тури і різних співвідношень вихідних реагентів
 $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ у вихідних розчинах) на мікро-
структуру, фазовий склад, спектри поглинання і
люмінесценції органо-неорганічних плівок гало-
генідних перовскітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

К л ю ч о в і с л о в а: органо-неорганічні перов-
скіти, мікроструктура, фазовий склад, спектри по-
глинання, спектри люмінесценції.

DEPENDENCE OF MICROSTRUCTURE AND
PROPERTIES OF FILMS OF ORGANO-INOR-
GANIC PEROVSKITES $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ON THE
RATIO OF $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ AND PbI_2 IN THE INITI-
AL SOLUTIONS

A.G.Belous¹, O.I.V'yunov^{1*}, S.D.Kobylians-
kaya¹, A.A.Ishchenko², A.V.Kulinich²

¹ Vernadsky Institute of General and Inorganic Che-
mistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
32–34 Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

² Institute of Organic Chemistry of the National
Academy of Sciences of Ukraine,
5 Murmanskaya Str., Kiev, 02660, Ukraine
* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

The effect of the synthesis conditions (tempera-
ture and different ratios of the initial reagents PbI_2 :
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ in the initial solutions) on the microstruc-
ture, phase composition, absorption and lumines-
cence spectra of organo-inorganic films of halide pe-
rovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ has been studied.

K e y w o r d s: organic-inorganic perovskites,
microstructure, phase composition, absorption spec-
tra, luminescence spectra.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhao Y., Zhu K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications // Chem. Soc. Rev. -2016. -**45**, № 3. -P. 655–689.
2. Vincent B. R., Robertson K. N., Cameron T.S., Knop Q. Alkylammonium lead halides. Pt 1. Isolated PbI_6^{4-} ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Can. J. Chem. -1987. -**65**, № 5. -P. 1042–1046.
3. Manser J.S., Saidaminov M.I., Christians J.A. et al. Making and breaking of lead halide perovskites // Acc. Chem. Res. -2016. -**49**, № 2. -P. 330–338.
4. Christians J.A., Miranda Herrera P.A., Kamat P.V. Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite upon controlled exposure to humidified air // J. Amer. Chem. Soc. -2015. -**137**, № 4. -P. 1530–1538.
5. Leguy A.I.M.A., Hu Y., Campoy-Quiles M. et al. Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and solar cells // Chem. Materials. -2015. -**27**, № 9. -P. 3397–3407.
6. You J., Meng L., Song T.-B. et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers // Nat. Nanotechnol. -2016. -**11**, № 1. -P. 75–81.
7. Wu Y., Islam A., Yang X. et al. Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition // Energy Environ. Sci. -2014. -**7**, № 9. -P. 2934–2938.
8. Dualeh A., Tütoreault N., Moehl T. et al. Effect of annealing temperature on film morphology of organic-inorganic hybrid perovskite solid-state solar cells // Adv. Funct. Materials. -2014. -**24**, № 21. -P. 3250–3258.
9. Bi D., Yang L., Boschloo G. et al. Effect of different hole transport materials on recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite-sensitized mesoscopic solar cells // J. Phys. Chem. Lett. -2013. -**4**, № 9. -P. 1532–1536.
10. Kim H.-S., Im S. H., Park N.-G. Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research // J. Phys. Chem. C. -2014. -**118**, № 11. -P. 5615–5625.
11. Seo J., Park S., Kim Y.C. et al. Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed *p-i-n* perovskite solar cells // Energy Environ. Sci. -2014. -**7**, № 8. -P. 2642–2646.
12. Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites // Science. -2012.

-338, № 6107. -P. 643–647.

13. Manser J.S., Reid B., Kamat P.V. Evolution of organic–inorganic lead halide perovskite from solid-state iodoplumbate complexes // *J. Phys. Chem. C*. -2015. -**119**, № 30. -P. 17065–17073.
14. Gonzalez-Carrero S., Galian R.E., Perez-Prieto J. Organometal Halide Perovskites: Bulk Low-Dimension Materials and Nanoparticles // *Part. Part. Syst. Charact.* -2015. -**32**, № 7. -P. 709–720.
15. Lakowicz J.R. Fluorescence anisotropy. Principles of fluorescence spectroscopy. -New York: Springer, 1999. -P. 291–319.

REFERENCES

1. Zhao Y., Zhu K. Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications. *Chem. Soc. Rev.* 2016. **45** (3): 655.
2. Vincent B.R., Robertson K.N., Cameron T.S., Knop Q. Alkylammonium lead halides. Pt 1. Isolated PbI_6^{4-} ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Can. J. Chem.* 1987. **65** (5): 1042.
3. Manser J.S., Saidaminov M.I., Christians J.A., Bakr O.M., Kamat P.V. Making and breaking of lead halide perovskites. *Acc. Chem. Res.* 2016. **49** (2): 330.
4. Christians J.A., Miranda Herrera P.A., Kamat P.V. Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite upon controlled exposure to humidified air. *J. Amer. Chem. Soc.* 2015. **137** (4): 1530.
5. Leguy A.I.M.A., Hu Y., Campoy-Quiles M., Alonso M.I., Weber O.J., Azarhoosh P., Van Schilfgaarde M., Weller M.T., Bein T., Nelson J. Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and solar cells. *Chem. Materials*. 2015. **27** (9): 3397.
6. You J., Meng L., Song T.-B., Guo T.-F., Yang Y.M., Chang W.-H., Hong Z., Chen H., Zhou H., Chen Q. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. *Nat. Nanotechnol.* 2016. **11** (1): 75.
7. Wu Y., Islam A., Yang X., Qin C., Liu J., Zhang K., Peng W., Han L. Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition. *Energy Environ. Sci.* 2014. **7** (9): 2934.
8. Dualeh A., Tetreault N., Moehl T., Gao P., Nazee-ruddin M.K., Gratzel M. Effect of annealing temperature on film morphology of organic–inorganic hybrid perovskite solid-state solar cells. *Adv. Funct. Materials*. 2014. **24** (21): 3250.
9. Bi D., Yang L., Boschloo G., Hagfeldt A., Johansson E.M.J. Effect of different hole transport materials on recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite-sensitized mesoscopic solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. **4** (9): 1532.
10. Kim H.-S., Im S. H., Park N.-G. Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research. *J. Phys. Chem. C*. 2014. **118** (11): 5615.
11. Seo J., Park S., Kim Y.C., Jeon N.J., Noh J.H., Yoon S.C., Seok S.I. Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p–i–n perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2014. **7** (8): 2642.
12. Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*. 2012. **338** (6107): 643.
13. Manser J.S., Reid B., Kamat P.V. Evolution of organic–inorganic lead halide perovskite from solid-state iodoplumbate complexes. *J. Phys. Chem. C*. 2015. **119** (30): 17065.
14. Gonzalez-Carrero S., Galian R.E., Perez-Prieto J. Organometal Halide Perovskites: Bulk Low-Dimension Materials and Nanoparticles. *Part. Part. Syst. Charact.* 2015. **32** (7): 709.
15. Lakowicz J.R. *Fluorescence anisotropy. Principles of fluorescence spectroscopy*. (New York: Springer, 1999): 291.

Поступила 31.03.2017