

УДК 544.032.732:539.216

Вплив розчинника на стійкість та електрофізичні характеристики органо-неорганічних плівок перовскитів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

П. В. Торчинюк, О. І. В'юнов, Л. Л. Коваленко,
О. О. Іщенко, І. В. Курдюкова, А. Г. Білоус

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна. E-mail: belous@ionc.kiev.ua

²Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна. E-mail: al.al.ishchenko@gmail.com

Досліджено вплив розчинників DMF, DMSO на властивості плівок органо-неорганічних перовскитів, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:2$. Встановлено, що з розчинів у DMSO утворюється більш щільна плівка. Методом РФА і флуоресцентної спектроскопії показано, що використання DMSO сприяє утворенню менш чутливих до дії вологи та опромінення плівок перовскиту. Показано, що рухливість носіїв заряду в плівках перовскиту, отриманих з DMSO ($\mu = 67 \pm 5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$), на порядок вища, ніж для плівок, одержаних з DMF ($\mu = 9,1 \pm 0,7 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Густина носіїв заряду становить $n = (3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ та $n = (2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при використанні розчинника DMF та DMSO відповідно. Встановлено, що утворені плівки органо-неорганічного перовскиту з DMSO мають вищу провідність, ніж плівки, одержані з DMF.

Ключові слова: органо-неорганічний перовскит, мікроструктура, комплексний імпеданс, криві $I-V$, стабільність.

Органо-неорганічні перовскити ABX_3 ($\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$, $\text{B} = \text{Pb}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) — фотоактивні матеріали, на основі яких можна виготовити високоефективні сонячні елементи, які не поступаються ефективністю перетворення енергії традиційним фотовольтаїчним технологіям [1—3]. Цей тип матеріалів вперше дослідив Weber у 1978 р. [4, 5]. У наш час ефективність перетворення сонячної енергії елементів на основі перовскитів становить 25,2 % [6—10]. Високе значення ефективності перетворення сонячної енергії сприяє також їх інтеграції з іншими електронними пристроями, такими як суперконденсатори [11, 12] та акумуляторні батареї [13, 14]. Крім того, перовскитні матеріали також використовуються як фотодетектори [15], розумні вікна [16], сонячне паливо [17].

Основними перешкодами для широкомасштабного використання сонячних елементів на основі органо-неорганічних перовскитів є термічна та хімічна нестабільність $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [18]. Для підвищення стабільності елементів можна проводити заміну органічної компоненти, йоду, на інші галогеніди (хлор,

бром) [19]. Заміна іонів метиламонія на неорганічні катіони (Cs, Rb) та введення інших галогенідів (броміду та хлориду) покращують стабільність перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, але такі зміни його складу також зумовлюють зміни величини ширини забороненої зони в ньому.

Органо-неорганічні перовскити можна легко синтезувати методами осадження з розчинів, які характеризуються простотою та надійністю. До цих методів належать одностадійне, двостадійне осадження тощо, завдяки яким можна отримати високоякісні плівки органо-неорганічних перовскитів [21]. Для синтезу перовскитів використовують широко доступні вихідні реагенти PbI_2 та йодид метиламонію MAI , які розчиняють в органічному розчиннику, здебільшого диметилсульфоксиді (DMSO), диметилформаміді (DMF), γ -бутиролактоні (GBL), ацетонітрилі (ACN).

Відомо, що дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) органо-неорганічних перовскитів проводили на монокристалах [22] та полікристалічних зразках [23]. У роботі [22] для дослідження залежностей $I-V$ використовували монокристали

MAPbI_3 , які синтезували при співвідношенні вихідних реагентів $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:3$ у розчиннику GBL з використанням методу антирозчинника (як антирозчинник використовували дихлорометан). Дослідження залежностей $I-V$ проводили чотиризондовим методом, використавши два типи контактів: контакт з Ti та контакт з $\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{Ag}$. У роботі [23] вперше було розроблено методику вимірювання ВАХ для полікристалічних зразків органо-неорганічних перовскитів та досліджено вольт-амперні характеристики для полікристалічної плівки органо-неорганічних перовскитів. Слід відзначити, що плівки перовскиту були отримані при різному співвідношенні вихідних реагентів PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (1:1, 1:2, 1:3) при використанні розчинника DMF. При використанні розчинника DMF найкращі характеристики $I-V$, а саме провідність, демонструє плівка, отримана при співвідношенні вихідних реагентів 1:2.

Метою даної роботи було дослідження впливу розчинників DMF, DMSO на стійкість та електричні властивості (вольт-амперні характеристики) плівок органо-неорганічних перовскитів, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 1:2.

Експериментальна частина

Як вихідні реагенти для синтезу перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ було використано йодид свинцю (PbI_2) і метиламоній йодид ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). З метою стабілізації перовскитної структури у всіх досліджуваних зразках йод частково заміщували хлором, для чого додавали хлорид метиламонію $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (х.ч.) [24]. Розчинник — осушений DMSO (х.ч.) та DMF (х.ч.).

Для отримання плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ попередньо готували розчини з реагентами PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в розчинниках DMSO, DMF у співвідношеннях 1:2. З метою повного розчинення реагентів вищезазначені розчини перемішували при температурі 70°C протягом 1 год. Формування кристалічних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ проводили у сухому боксі. Для цього попередньо отриманий прозорий розчин наносили на очищені скляні підкладки методом spin-coating зі швидкістю 1200 об/хв протягом 30 с. Термічну обробку плівок проводили протягом 15 хв у попередньо нагрітій до 190°C печі.

Дослідження мікроструктури синтезованих плівок на основі перовскитів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих при різних співвідношеннях вихідних реагентів, проводили на скануючому електронному мікроскопі SEC miniSEM SNE 4500MB. Для оцінки щільності плівок з даних електронної мікроскопії розраховували поверхневий ступінь заповнення, для чого проводили бінаризацію зображення, визначали адекватний поріг

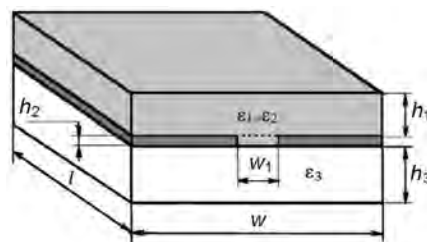


Рис. 1. Схема вимірюваної багатошарової системи, що складається з скляної підкладки ($w = 16$ мм, $l = 24$ мм, $h_3 = 1$ мм), на яку наносили Au-електроди товщиною $h_2 = 90$ нм на відстані $w_1 = 250 \pm 4$ мкм. Товщина досліджуваної плівки становила $h_1 = 500$ нм.

для ідентифікації та співвідношення площі плівки до загальної площі [25].

Фазовий стан синтезованих плівок перовскитів характеризували рентгенографічним методом по дифрактограмах порошків, що реєструвалися на установці ДРОН-4-07 (CuK_α -випромінювання, 30 кВ, 30 мА). Спектри реєстрували в діапазоні кутів 2θ від 5 до 70° з кроком $0,03^\circ$, час експозиції складав 3 с.

Кінетику флуоресценції досліджували на спектрофлуориметрі CM 2203 (Білорусь) при збудженні випромінюванням довжиною хвилі 470 нм у смугі поглинання перовскиту і реєстрації інтенсивності флуоресценції в області максимуму його випромінювання (780 нм). Дослідження проводили в сухій (вологість ≤ 7 ppm) атмосфері, яку отримували шляхом досушування балонного азоту.

Вимірювання комплексного імпедансу $Z = Z' + iZ''$ (де Z' і Z'' — дійсні та уявні частини комплексного імпедансу) проводили на аналізаторі 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical) в широкому діапазоні частот (1 Гц — 1 МГц), збільшуючи напругу від 0 до 40 В. Похибка вимірювання напруги складала $\pm(10\text{ мВ} + 1\%)$. Для вимірювання створювали багатошарову систему, яка складалася з підкладки, на яку наносили Au-електроди та плівки перовскиту (рис. 1).

Еквівалентну схему та значення її компонентів визначали за допомогою програми ZView® для Windows (Scribner Associates Inc., USA). Похибка визначення ємності становила 1,5 %. Щоб запобігти деградації плівок, змінам мікроструктури та властивостей перовскитів [26], вимірювання комплексного імпедансу проводили в день синтезу в сухій (вологість ≤ 7 ppm) атмосфері, яку отримували шляхом досушування балонного азоту. Дослідження проводили в темряві та при освітленості 10 мВт/см^2 (що відповідає 0,1 освітленості сонцем опівдні на екваторі). Як джерело освітлення використовували ксенонову лампу Infolight H3 lamp (Akodgy, Seoul, South Korea) з потужністю 50 Вт. Освітленість ви-

мірювали за допомогою люксметра Lux/FC Light Meter DL-204. З отриманих даних розраховували вольт-амперні характеристики плівок. Для функціональних параметрів плівок розраховували похибки непрямих вимірювань, які для рухливості та густини носіїв заряду складають 8 %.

Результати та обговорення

Мікроструктура органо-неорганічного перовськиту. На рис. 2 наведено зображення поверхні синтезованих плівок, отриманих на скляних підкладках при співвідношенні вихідних реагентів PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 1:2 у розчинниках DMF і DMSO. Із наведених зображень видно, що морфологія синтезованих плівок є подібною і представлена частинками у формі листка. Однак плівка, отримана при використанні розчинника DMSO, є більш щільною: її поверхневий ступінь заповнення досягає 0,90, тоді як при використанні розчинника DMF він дорівнює 0,84.

Імпедансні криві для плівок органо-неорганічних перовскитів, одержаних при співвідношенні вихідних реагентів 1:2 у розчинниках DMF і DMSO, є типовими кривими для матеріалів з електронною провідністю (рис. 3). Як видно з рис. 3, на діаграмі комплексного імпедансу спостерігається одне півколо для кожного зразка, яке описується еквівалентною схемою, що складається з паралельно з'єднаних ємності та опору плівки [27]. Параметри струмопровідних частин і підкладки визначали вимірюванням комірки, на яку не наносили плівку. Ці параметри враховувалися при аналізі схеми.

Для визначення діелектричної проникності та густини струму для плівок перовскитів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих при різних розчинниках, використовували метод часткових ємностей (partial capacitance method) [28]. Суть даного методу полягає у представленні багатошарової системи у вигляді паралельно з'єднаних трьох плоских конденсаторів з ємностями C_1 , C_2 , C_3 , для яких характерне однорідне заповнення. Ємність системи C визначали як суму трьох часткових ємностей $C = C_1 + C_2 + C_3$, де C_1 , C_2 , C_3 — ємності складових частин плоского конденсатора: зовнішньої прямокутної частини плівки (1), внутрішньої прямокутної частини плівки (2) та підкладки (3). Для визначення ємності системи плівка перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ умовно була поділена на внутрішню прямокутну частину з шириною w та товщиною h_1 та зовнішню прямокутну частину з шириною w_1 та товщиною h_2 .

Для визначення ємності внутрішньої частини плівки використовували рівняння плоского конденсатора $C_2 = \epsilon_0 A$, де $A = lh_2/w_1$. Ємність зовнішньої частини плівки та підкладки визначали за допомогою методу конформних відображень на підставі перетворення

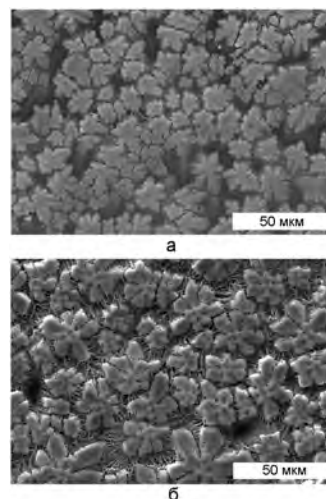


Рис. 2. Зображення поверхні синтезованих плівок на основі перовськиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, одержаних при співвідношенні вихідних реагентів PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 1:2 у розчинниках DMF (a) і DMSO (б).

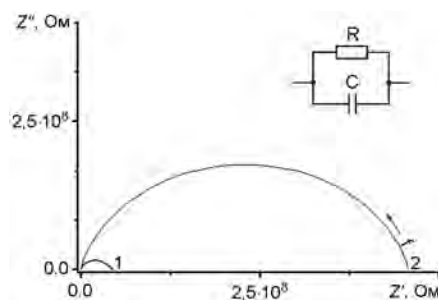


Рис. 3. Діаграми комплексного імпедансу в координатах Найквіста та еквівалентна схема багатошарової системи, яка складається з скляної підкладки та плівки органо-неорганічного перовськиту, яка отримана при співвідношенні вихідних реагентів (PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 1:2 у розчиннику DMSO (1) і DMF (2) при освітленні 10 мВт/см². Вимірювання проводили при напрузі 1,7 В у сухій атмосфері.

Крістофеля — Шварца, адаптованого в підході Геворгяна [29]. Згідно з цим методом еліпсоподібний розподіл електричних полів у зразку умовно перетворюється у прямокутник. У цьому випадку ємність підкладки буде виражена формулою $C_{1,3} = \epsilon_0 B$, де $B = K(k')/2K(k)$, $k' = \sqrt{1-k^2}$, $K(k)$ — повний еліптичний інтеграл першого роду; k — модуль еліптичного інтеграла; ϵ_0 — діелектрична проникність вакууму; ϵ_r — діелектрична проникність підкладки. Для розв'язування еліптичних інтегралів ми використовували наближення, запропоноване в роботі [30]. Значення діелектричної проникності підкладки з ізоляційного скла для електротехнічних застосувань (e-glass) відоме і складає $\epsilon_r = 6,6$ [31], тому невідомим у рівняннях залишається лише діелек-

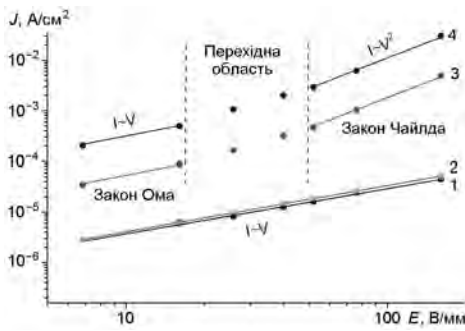


Рис. 4. Залежність густини струму від напруженості поля для органо-неорганічних перовскитів, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів (PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 1:2 у розчинниках DMF (1, 3), DMSO (2, 4) при різних рівнях освітленості, 0 (1, 2) та 10 мВт/см² (3, 4).

трична проникність органо-неорганічного перовскиту. Вважаючи, що різні області перовскитної плівки мають однакове значення діелектричної проникності, отримуємо її формулу у вигляді $\epsilon_1 = C - \epsilon_3 B / \epsilon_0(A + B)$. Наведене рівняння було використане для розрахунку діелектричної проникності органо-неорганічних перовскитів.

Для плівок органо-неорганічних перовскитів, отриманих при використанні розчинників DMF, DMSO було розраховано діелектричну проникність матеріалу. Експериментальні значення діелектричної проникності для плівок перовскитів, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів 1:2 при використанні DMF і DMSO, становлять $\epsilon = 52$ та $\epsilon = 44$ відповідно.

Для визначення густини струму використовували аналогічний підхід, тобто струм багатопарової системи, який при певній напрузі визначався за законом Ома, визначали як суму трьох часткових струмів: $I = I_1 + I_2 + I_3$, де I_1, I_2, I_3 — струми складових частин досліджуваної багатопарової системи: зовнішньої прямокутної частини плівки (1), внутрішньої прямокутної частини плівки (2) та підкладки (3). Оскільки розподіл значень густини струму, як і напруженості електричного поля, має еліптичний характер, то геометричні фактори були ідентичні розрахованим для величин ємності, тобто $I_{1,3} = UB/\rho$; $I_2 = UA/\rho$. Наведені рівняння пов'язують експериментально визначену величину струму системи в цілому I з невідомим значенням струму, що протікає в плівці органо-неорганічного перовскиту. Вважаючи, що різні області перовскитної плівки мають однакове значення питомого опору, отримуємо рівняння $I_2 = A(I - UB/\rho_3)/(A + B)$. Враховуючи, що питомий опір скла дуже великий, рівняння можна спростити: $I_2 = IA/(A + B)$.

На рис. 4 наведено залежності густини струму від напруженості, розраховані з імпедансних кривих, для органо-неорганічних перовскитів.

Як показано на рис 4, темновий струм лінійно залежить від прикладеної електричної напруги (криві 1, 2), тоді як при освітленні спостерігаються кілька ділянок (криві 3, 4).

На вольт-амперних залежностях для плівок органо-неорганічних перовскитів присутні три ділянки: при малих напругах ВАХ описується законом Ома ($I \sim V$), при збільшенні напруги — законом Чайлда ($I \sim V^2$), а також присутня перехідна область. Ці області також присутні для монокристалічних органо-неорганічних перовскитів [22].

За відсутності освітлення спостерігається лінійна ВАХ, що описується законом Ома. Лінійна залежність ВАХ може бути пов'язана з тим, що плівка органо-неорганічного перовскиту може містити пастки для носіїв заряду. При освітленні плівок перовскиту спостерігається безпастковий режим (пастки не утримують носіїв заряду) і при високих напругах та освітленні залежність описується квадратичним законом Чайлда (рис. 4).

Використовуючи дані області і переходи між ними, можна проводити розрахунки для густини та рухливості носіїв заряду [32]. Для визначення рухливості носіїв заряду використовують залежність струму (I) від напруги електричного поля (V) в області Чайлда, що визначається за рівнянням $j = (9/8) \epsilon_0 \mu V^2 / w_1^3$ (де ϵ_0 — діелектрична проникність зразка, μ — рухливість, w_1 — відстань між електродами). Рухливість носіїв заряду при напрузі 40 В у плівці органо-неорганічного перовскиту, отриманого при використанні розчинника DMF, становить $\mu = 9,1 \pm 0,7 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а DMSO — $\mu = 67 \pm 5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Отже, рухливість носіїв заряду в плівках перовскиту, отриманих при співвідношенні 1:2 в DMSO, на порядок вища, ніж для плівок, отриманих при використанні розчинника DMF.

Для визначення густини носіїв заряду використовують залежність струму від напруги електричного поля в омичній області, що описується рівнянням $j = e n V / w_1$ (n — густина носіїв заряду, e — рухливість, визначена в області Чайлда). Густина носіїв заряду n в омичній області при напрузі 4 В у плівці органо-неорганічного перовскиту, отриманій при використанні розчинника DMF, становить $n = (3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, а при використанні DMSO $n = (2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$.

Як видно з рис. 4, органо-неорганічна плівка, одержана при співвідношенні вихідних компонентів 1:2 у розчиннику DMSO, має вищу провідність, ніж плівка, отримана з розчинника DMF. Водночас практично однаковий нахил в омичній області при однаковому

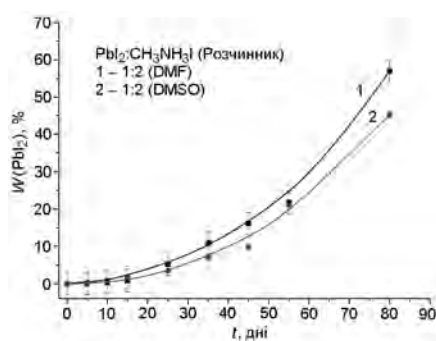


Рис. 5. Залежність вмісту фази PbI_2 , яка утворюється при розкладі перовскитів, одержаних з розчину DMF (1) та DMSO (2).

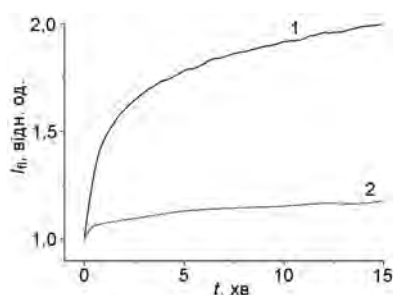


Рис. 6. Залежність інтенсивності флуоресценції I_f плівок органо-неорганічного перовскиту, одержаних з розчину DMF (1) та DMSO (2) з співвідношенням вихідних реагентів 1:2, від часу витримки в сухій атмосфері.

рівні освітленості говорить про однаковий рівень генерації носіїв заряду.

Дослідження стійкості плівок. Досліджено стійкість плівок органо-неорганічних перовскитів, одержаних при співвідношенні вихідних реагентів 1:2 у розчинниках DMF, DMSO до дії вологи та опромінення. Відомо, що органо-неорганічні перовскити під впливом зовнішніх чинників розкладаються на PbI_2 та інші компоненти. Стійкість органо-неорганічних перовскитів до дії вологи досліджено методом РФА. Вплив опромінення на стійкість перовскитів визначали методом флуоресцентної спектроскопії.

На основі даних, одержаних методом РФА, побудовано залежність вмісту фази PbI_2 , яка утворюється в результаті деградації плівки органо-неорганічного перовскиту, від часу впливу вологи (рис. 5). Плівки органо-неорганічного перовскиту $CH_3NH_3PbI_3$, одержані з розчинів із співвідношенням вихідних реагентів 1:2 у розчинниках DMF, DMSO, проявляють різну стійкість до дії вологи. Плівки перовскиту, отримані з розчину DMSO, є більш стійкими до дії вологи, ніж плівки отримані з розчину DMF (рис. 5, криві 1, 2).

При опроміненні плівок перовскитів, одержаних з розчинів DMF та DMSO, спостерігаються зміни інтенсивності флуоресценції з часом. При опроміненні плівок перовскитів, одержаних з розчину DMF, зростає інтенсивність флуоресценції з часом (рис. 6, крива 1), що, ймовірно, пов'язано з подальшою зміною морфології плівки. В аналогічних умовах інтенсивність флуоресценції плівок, виготовлених з розчину DMSO, практично не змінюється (рис. 6, крива 2), що свідчить про їх значно вищу стійкість до опромінення.

Отже, проведено дослідження мікроструктури плівок органо-неорганічного перовскиту, одержаних при співвідношенні вихідних реагентів $PbI_2:CH_3NH_3I = 1:2$ у розчинниках DMF і DMSO. Показано, що мікроструктура плівок подібна та представлена частинками у вигляді листя. Використання розчинника DMSO сприяє утворенню більш щільної плівки. Проведено дослідження електричних властивостей перовскитів методом імпедансної спектроскопії. Встановлено, що рухливість носіїв заряду в плівках перовскиту, отриманих при співвідношенні 1:2 в DMSO ($\mu = 67 \pm 5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) на порядок вища, ніж для плівок, отриманих при використанні розчинника DMF ($\mu = 9,1 \pm 0,7 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$), що пов'язано з утворенням щільнішої плівки перовскиту, отриманої з розчинника DMSO. Густина носіїв заряду для перовскитів, отриманих з DMSO, становить $n = (2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і є трохи меншою, ніж для плівок перовскитів, отриманих при використанні DMF, $n = (3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Встановлено, що плівка органо-неорганічного перовскиту, одержана при використанні DMSO, має вищу провідність, ніж плівка одержана з розчинника DMF.

Методом РФА та флуоресцентної спектроскопії встановлено, що стійкість плівок органо-неорганічного перовскиту, одержаних при співвідношенні вихідних реагентів $PbI_2:CH_3NH_3I = 1:2$, до дії вологи і опромінення зростає при заміні в синтезі DMF на DMSO.

Література

1. Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J. // Nat. Photonics. — 2014. — **8**. — P. 506—514. doi: 10.1038/nphoton.2014.134.
2. Olaleru S. A., Kirui J. K., Wamwangi D. et al. // Sol. Energy. — 2020. — **196**. — P. 295—309. doi: 10.1016/j.solener.2019.12.025.
3. Belous A. G., Ishchenko A. A., V'yunov O. I., Torchyniuk P. V. // Theor. Exp. Chem. — 2021. — **56**. — P. 359—386. doi: 10.1007/s11237-021-09666-6.
4. Weber D. // Z. Naturforsch. — 1978. — **33b**. — P. 1443—1445.
5. Weber D. // Z. Naturforsch. — 1978. — **33b**. — P. 862—865.

6. Burschka J., Pellet N., Moon S.-J. et al. // *Nature*. — 2013. — **499**. — P. 316—319. doi: 10.1038/nature12340.
7. Saliba M., Matsui T., Domanski K. et al. // *Science*. — 2016. — **354**. — P. 206—209. doi: 10.1126/science.aah5557.
8. Jiang Q., Zhao Y., Zhang X. et al. // *Nat. Photonics*. — 2019. — **13**. — P. 460—466. doi: 10.1038/s41566-019-0398-2.
9. Min H., Kim M., Lee S.-U. et al. // *Science*. — 2019. — **366**. — P. 749—753. doi: 10.1126/science.aay7044.
10. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. — 2021. — URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed 24 March, 2021).
11. Xu X., Li S., Zhang H. et al. // *ACS Nano*. — 2015. — **9**. — P. 1782—1787. doi: 10.1021/nn506651m.
12. Liang J., Zhu G., Lu Z. et al. // *J. Mater. Chem. A*. — 2018. — **6**. — P. 2047—2052. doi: 10.1039/c7ta09099d.
13. Wang Q., Chen H., McFarland E. et al. // *Adv. Energy Mater.* — 2015. — **5**. — P. 1501418. doi: 10.1002/aenm.201501418.
14. Gurung A., Chen K., Khan R. et al. // *Adv. Energy Mater.* — 2017. — **7**. — P. 1602105. doi: 10.1002/aenm.201602105.
15. Ramasamy P., Lim D.-H., Kim B. et al. // *Chem. Commun.* — 2016. — **52**. — P. 2067—2070. doi: 10.1039/C5CC08643D.
16. Xia X., Ku Z., Zhou D. et al. // *Mater. Horizons*. — 2016. — **3**. — P. 588—595. doi: 10.1039/C6MH00159A.
17. Kamat P. V. // *ACS Energy Lett.* — 2018. — **3**. — P. 28—29. doi: 10.1021/acsenergylett.7b01134.
18. Akbulatov A. F., Luchkin S. Y., Frolova L. A. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2017. — **8**. — P. 1211—1218. doi: 10.1021/acs.jpclett.6b03026.
19. Unger E. L., Bowring A. R., Tassone C. J. et al. // *Chem. Mater.* — 2014. — **26**. — P. 7158—7165. doi: 10.1021/cm503828b.
20. Sani F., Shafie S., Lim H. N. et al. // *Materials*. — 2018. — **11**. — P. 1008. doi: 10.3390/ma11061008.
21. Noel N. K., Habisreutinger S. N., Wenger B. et al. // *Energy Environ. Sci.* — 2017. — **10**. — P. 145—152. doi: 10.1039/C6EE02373H.
22. Adinolfi V., Yuan M., Comin R. et al. // *Adv. Mater.* — 2016. — **28**. — P. 3406—3410. doi: 10.1002/adma.201505162.
23. V'yunov O. I., Belous A. G., Kobylanska S. D. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* — 2018. — **13**. — P. 98. doi: 10.1186/s11671-018-2509-2.
24. Belous A. G., V'yunov O. I., Kobylanska S. D. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* — 2018. — **88**. — P. 114—119. doi: 10.1134/S1070363218010188.
25. Palmero E. M., Casaleiz D., de Vicente J. et al. // *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* — 2019. — **124**. — P. 105497. doi: 10.1016/j.compositesa.2019.105497.
26. Huang W., Manser J. S., Kamat P. V. et al. // *Chem. Mater.* — 2016. — **28**. — P. 303—311. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04122.
27. Dualah A., Moehl T., Tütoreault N. et al. // *ACS Nano*. — 2013. — **8**. — P. 362—373. doi: 10.1021/nn404323g.
28. Вендик О. Г., Зубко С. П., Никольский М. А. // *ЖТФ*. — 1999. — **69**. — P. 1—7.
29. Gevorgian S. S., Martinsson T., Linner P. L. J. et al. // *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* — 1996. — **44**. — P. 896—904. doi: 10.1109/22.506449.
30. den Otter M. W. // *Sens. Actuator A. Phys.* — 2002. — **96**. — P. 140—144. doi: 10.1016/S0924-4247(01)00783-X.
31. Kolesov Y. I., Kudryavtsev M. Y., Mikhailenko N. Y. // *Glass Ceram.* — 2001. — **58**. — P. 197—202. doi: 10.1023/A:1012386814248.
32. Peng W., Miao X., Adinolfi V. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2016. — **55**. — P. 10686—10690. doi: 10.1002/anie.201604880.

Надійшла 02.04.2021,
в остаточному варіанті 17.05.2021.

Influence of Solvent on Stability and Electrophysical Properties of Organic–Inorganic Perovskites Films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

P. V. Torchinyuk¹, O. I. V'yunov¹, L. L. Kovalenko¹, A. A. Ishchenko², I. V. Kurdyukova², A. G. Belous¹

¹V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The effect of DMF and DMSO solvents on the properties of organic-inorganic perovskite films obtained at the ratio of starting reagents ($\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:2$) was studied. It was found that a dense film forms in DMSO solvent. X-ray diffraction and fluorescence spectroscopy have shown that the use of DMSO promotes the formation of less sensitive to moisture and irradiation perovskite films. It was found that the mobility of charge carriers in perovskite films obtained at a ratio of 1:2 in DMSO ($\mu = 67 \pm 5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) is an order of magnitude higher than for films obtained in DMF solvent ($\mu = 9.1 \pm 0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). The density of charge carriers is $n = (3.8 \pm 0.3) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and $n = (2.9 \pm 0.2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ when using solvent DMF and DMSO, respectively. It was found that the use of DMSO solvent promotes the formation of a film of organic–inorganic perovskite with higher conductivity than the use of DMF solvent.

Keywords: organic–inorganic perovskite, microstructure, complex impedance, *I-V* curve, stability.