

УДК 535.015

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПИРИДИНОМ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ

Н. С. МАГОНЬ¹⁾, Т. Ю. ЗЕЛЕНЯК²⁾, О. В. КОРОЛИК¹⁾,
П. П. ГЛАДЫШЕВ²⁾, А. В. МАЗАНИК¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Государственный университет «Дубна»,
ул. Университетская, 19, 141982, г. Дубна, Московская область, Россия

Исследованы обработанные парами пиридина пленки органо-неорганических перовскитов составов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0,57}\text{Cl}_{0,43})_3$. Анализ измеренных спектров пропускания, фотолюминесценции, а также кинетик интенсивности и центра масс полосы фотолюминесценции в процессе непрерывного освещения показал, что влияние пиридина на органо-неорганические перовскиты неоднозначно: наряду с фотостабилизацией (уменьшением скорости изменения параметров полосы фотолюминесценции при освещении) возникает нежелательный эффект, проявляющийся в резком снижении темновой стабильности (изменении фазового состава в процессе хранения).

Ключевые слова: фотовольтаика; органо-неорганические перовскиты; фотостабильность; пиридин; конфокальная спектроскопия.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф16МС-015).

Образец цитирования:

Магонь НС, Зеленьяк ТЮ, Королик ОВ, Гладышев ПП, Мазаник АВ. Влияние обработки пиридином на оптические свойства пленок органо-неорганических перовскитов. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2019;2:66–72.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-2-66-72>

For citation:

Mahon NS, Zelenyak TY, Korolik OV, Gladyshev PP, Mazanik AV. Influence of pyridine treatment on the optical properties of organic-inorganic perovskite films. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2019;2:66–72. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-2-66-72>

Авторы:

Наталья Сергеевна Магонь – аспирантка кафедры энергофизики физического факультета. Научный руководитель – А. В. Мазаник.

Татьяна Юрьевна Зеленьяк – аспирантка кафедры химии, новых технологий и материалов факультета естественных и инженерных наук. Научный руководитель – П. П. Гладышев.

Ольга Васильевна Королик – кандидат физико-математических наук; заведующий научно-исследовательской лабораторией энергоэффективных материалов и технологий кафедры энергофизики физического факультета.

Павел Павлович Гладышев – доктор химических наук, профессор; заместитель заведующего кафедрой химии, новых технологий и материалов факультета естественных и инженерных наук.

Александр Васильевич Мазаник – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры энергофизики физического факультета.

Authors:

Natalia S. Mahon, postgraduate student at the department of energy physics, faculty of physics.
natalimahon@gmail.com

Tatyana Y. Zelenyak, postgraduate student at the department of chemistry, new technologies and materials, faculty of natural and engineering sciences.
tatyana.zelenyak@bk.ru

Olga V. Korolik, PhD (physics and mathematics); head of the research laboratory of energy-efficient materials and technologies, department of the energy physics, faculty of physics.
olga_zinchuk@tut.by

Pavel P. Gladyshev, doctor of science (chemistry), full professor; deputy head of the department of chemistry, new technologies and materials, faculty of natural and engineering science.
pglad@yandex.ru

Alexander V. Mazanik, PhD (physics and mathematics), doцент; associate professor at the department of energy physics, faculty of physics.
mazanikalexander@gmail.com

INFLUENCE OF PYRIDINE TREATMENT ON THE OPTICAL PROPERTIES OF ORGANIC-INORGANIC PEROVSKITE FILMS

N. S. MAHON^a, T. Y. ZELENYAK^b, O. V. KOROLIK^a,
P. P. GLADYSHEV^b, A. V. MAZANIK^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bDubna State University, 19 Universitetskaya Street, Dubna 141982, Moscow region, Russia

Corresponding author: N. S. Mahon (natalimahon@gmail.com)

The pyridine treated films of organic-inorganic perovskites with $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0.57}\text{Cl}_{0.43})_3$ composition were studied. An analysis of the transmission and photoluminescence spectra, as well as kinetics of photoluminescence band intensity and mass center under continuous illumination showed that the effect of pyridine on organic-inorganic perovskites is ambiguous, because along with photostabilization (decrease in the rate of change of photoluminescence band parameters under illumination), the substantial decrease of dark stability takes place, which manifests itself in the change of phase composition during storage.

Keywords: photovoltaics; organic-inorganic perovskites; photostability; pyridine; confocal spectroscopy.

Acknowledgements. The work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (contract No. Ф16МС-015).

Введение

В настоящее время органо-неорганические перовскиты (ОНП) – перспективные фотопоглощающие материалы для фотовольтаики. Это обусловлено простыми, экологичными и недорогими методами производства, высоким коэффициентом поглощения света, близкой к оптимальному значению шириной запрещенной зоны, большим временем жизни (до единиц микросекунд) и длиной диффузии носителей заряда (порядка нескольких микрометров, что превышает толщину поглощающего слоя) [1–4]. Сегодня перовскитные солнечные элементы имеют КПД более 23 % [5]. Однако их главным недостатком является низкая стабильность в реальных условиях эксплуатации. Они достаточно легко деградируют при контакте с молекулами воды, кислорода, а также при нагреве и длительном освещении [6–9]. Химическую и термическую деградацию можно минимизировать, используя инкапсуляцию и теплоотвод, поэтому фотодеградация – главная проблема на пути коммерциализации органо-неорганических перовскитных солнечных элементов.

Одним из основных фотоиндуцированных процессов, возникающих в перовскитах, является перераспределение катионов и анионов в соответствующих подрешетках [10–14]. Такой процесс может приводить к увеличению скорости поверхностной рекомбинации на границах между перовскитом и транспортными слоями и, соответственно, уменьшению эффективного времени жизни носителей заряда [8; 11; 15; 16]. В работах [17; 18] предложено использовать пиридин для стабилизации перовскитной решетки. Показано, что обработка пиридином приводит к увеличению степени кристалличности перовскита, делает его более однородным и способствует увеличению интенсивности фотолюминесценции (ФЛ), а также уменьшению скорости поверхностной рекомбинации носителей заряда [15; 19]. Однако обработка пиридином может сопровождаться нежелательными эффектами, одним из которых является образование новой фазы, проявляющейся в спектрах ФЛ [20]. Тем не менее информация о механизмах влияния пиридина на свойства органо-неорганических перовскитов по-прежнему недостаточна и противоречива.

Фотоиндуцированные процессы в ОНП могут детектироваться, начиная с ранних стадий, посредством регистрации спектров и кинетик ФЛ [16; 21]. В настоящей работе была использована конфокальная фотолюминесцентная спектроскопия, позволяющая извлекать информацию о локальном спектре электронных состояний системы, а также об относительной вероятности излучательной и безызлучательной рекомбинации. В предложенном нами подходе лазерный луч использовался не только для возбуждения спектров ФЛ, но и в качестве источника фотодеградации. Периодически регистрируя спектры ФЛ при непрерывном освещении лазерным лучом, можно наблюдать эволюцию системы в режиме *online*, что дает представление о фотоиндуцированных процессах, протекающих в солнечных элементах и материалах для их создания.

Материалы и методы

Исследовались пленки органо-неорганических перовскитов составов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0,57}\text{Cl}_{0,43})_3$, а также их аналоги, обработанные пиридином. Все образцы изготовлены одностадийным методом из прекурсоров в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Тонкопленочные структуры получены методом *spin-coating* на подложках, представляющих собой предметные стекла размером 10×10 мм. При получении $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ прекурсорами выступали растворенные в безводном диметилформамиде соли $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и PbI_2 , при получении $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0,57}\text{Cl}_{0,43})_3$ – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и PbCl_2 . Соль PbCl_2 получена растворением PbO в концентрированной соляной кислоте (HCl) в соотношении 1 : 2 при постоянном перемешивании. Остальные реактивы были приобретены в *Sigma Aldrich* (США). Растворы перемешивались в течение 12 ч при 60°C . Раствор из прекурсоров наносился на стеклянную подложку при скорости вращения 500 об/мин в течение 10 с, 2000 об/мин – 20 с, 4000 об/мин – 20 с. После образования перовскитных пленок образцы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ отжигались 30 мин при температуре 60°C , образцы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0,57}\text{Cl}_{0,43})_3$ – 30 мин при температуре 120°C . Затем часть образцов была обработана парами пиридина при комнатной температуре в течение часа, после чего проводилась герметизация с помощью покровного стекла и герметика во избежание влияния атмосферной влаги и кислорода на перовскитный слой.

Спектры ФЛ регистрировались на конфокальном спектрометре Nanofinder HE (*LOTIS III*, Беларусь – Япония). Условия измерения спектров: длина волны возбуждающего света 532 нм; числовая апертура объектива 0,3, что соответствовало диаметру лазерного пучка на образце порядка 2 мкм и глубине фокуса свыше 10 мкм; спектральное разрешение не хуже 0,1 нм; мощность возбуждающего излучения 0,6 мкВт; время накопления сигнала при записи одного спектра ФЛ 5 с. Кинетики ФЛ были получены путем последовательной регистрации отдельных спектров при таких же условиях. Поскольку диаметр лазерного пучка на образце сопоставим с характерными значениями диффузионной длины неравновесных носителей заряда в пленках перовскитов, анализ кинетик ФЛ проводился с учетом диффузии носителей в плоскости образца. Также следует отметить, что глубина конфокального объема существенно превышает толщину исследованных пленок, поэтому регистрируемые спектры ФЛ были сформированы излучением, генерированным по всей толщине изучаемых перовскитных слоев.

Результаты и их обсуждение

Характерные спектры ФЛ образцов представлены на рис. 1. Для всех пленок доминирует полоса, обусловленная межзонной излучательной рекомбинацией электронно-дырочных пар. Для определения положения центра масс наблюдаемых полос они были аппроксимированы кривыми Гаусса. Обработка органо-неорганических перовскитов парами пиридина привела к увеличению интенсивности ФЛ в несколько раз как для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, так и для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0,57}\text{Cl}_{0,43})_3$ (см. рис. 1), что согласно [14] связано с подавлением безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Кроме того, для перовскита состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ наблюдается заметный (на 20 нм) сдвиг центра масс полосы ФЛ в коротковолновую область, что может быть объяснено уменьшением концентрации мелких центров, участвующих в процессах излучательной рекомбинации, в результате обработки пиридином [14]. Отсутствие сдвига полос ФЛ в область длинных волн после обработки пиридином свидетельствует о том, что он незначительно влияет на кристаллическую структуру перовскита, в частности, не приводит к появлению хвостов Урбаха в плотности электронных состояний.

Представленные на рис. 2, а, кинетики демонстрируют монотонное увеличение интенсивности полосы ФЛ для необработанных пиридином пленок обоих составов при непрерывном освещении лазером, что можно объяснить деактивацией центров безызлучательной рекомбинации при освещении [14]. Кроме того, допустимо предположить, что под воздействием света в перовскитах сложного состава уменьшается коэффициент диффузии носителей заряда из-за перегруппировки ионов разных видов в подрешетках и, соответственно, формирования случайного потенциального рельефа. Применительно к конфокальной спектроскопии данный эффект является дополнительным механизмом, отвечающим за увеличение интенсивности ФЛ вследствие повышения вероятности рекомбинации фотогенерированных носителей заряда в области возбуждения [21]. Влияние указанного эффекта на наблюдаемую нами кинетику изменения интенсивности полосы ФЛ подтверждается заметным смещением ее центра масс в область длинных волн в процессе освещения лазером (рис. 2, б, кривая 3). Такой сдвиг указывает на возникновение в материале разброса локальных значений ширины запрещенной зоны E_g от точки к точке и повышение вклада областей с меньшими значениями E_g в наблюдаемые спектры ФЛ [16; 21].

Как видно из рис. 2, обработка пиридином не приводит к качественному изменению кинетик интенсивности и центра масс полосы ФЛ для перовскита простого состава. В то же время для перовскита сложного состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0,57}\text{Cl}_{0,43})_3$ такая обработка способствует уменьшению скорости изменения параметров ФЛ, стабилизируя значения центра масс и интенсивности ФЛ во времени. Так, для обработанных пиридином пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0,57}\text{Cl}_{0,43})_3$ смещение центра масс полосы ФЛ в процессе

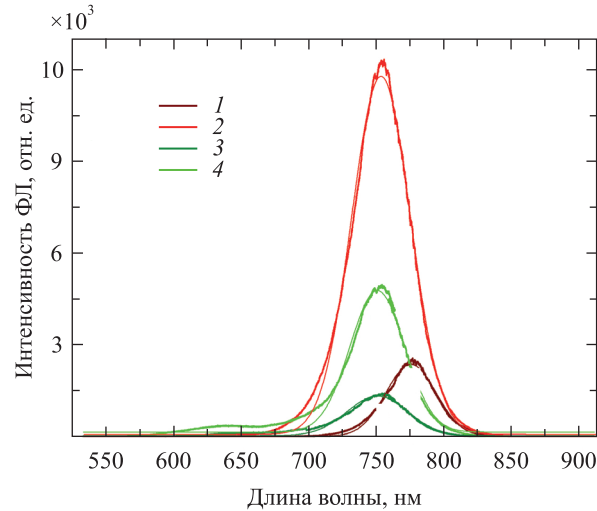


Рис. 1. Спектры ФЛ пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (1, 2) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0.57}\text{Cl}_{0.43})_3$ (3, 4) без обработки (1, 3) и обработанные пиридином (2, 4) и их аппроксимация кривыми Гаусса
Fig. 1. Photoluminescence spectra for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (1, 2) and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0.57}\text{Cl}_{0.43})_3$ films (3, 4) without (1, 3) and with pyridine treatment (2, 4) and their fitting with the Gauss lines

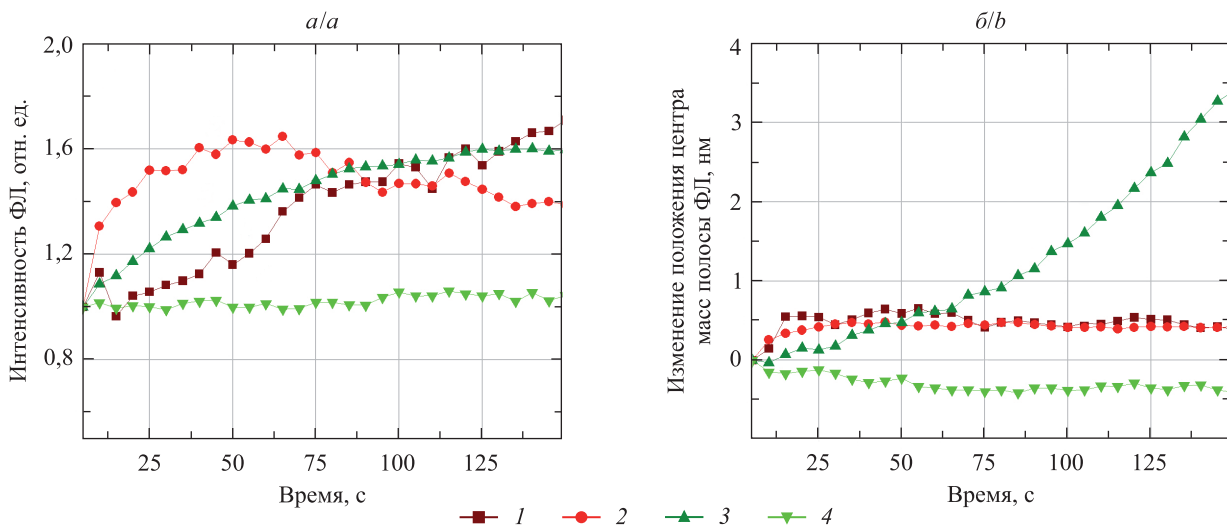
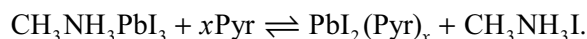


Рис. 2. Кинетики интенсивности (а) и центра масс (б) полосы ФЛ пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (1, 2) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0.57}\text{Cl}_{0.43})_3$ (3, 4) без обработки (1, 3) и обработанные пиридином (2, 4)
Fig. 2. Kinetics of PL intensity (a) and mass center (b) for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (1, 2) and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0.57}\text{Cl}_{0.43})_3$ films (3, 4) without (1, 3) and with pyridine treatment (2, 4)

освещения лазером уменьшается приблизительно в 7 раз по сравнению с необработанными пленками. Таким образом, обработка пиридином приводит к стабилизации ионов в решетке перовскита и, соответственно, препятствует образованию случайного потенциального рельефа.

Для оценки долговременной стабильности перовскитных пленок, обработанных пиридином, выполнялось измерение их спектров пропускания после года хранения в темновых условиях (рис. 3).

Качественное изменение спектров пропускания указывает на модификацию фазового состава пленок, для объяснения которой необходимо учесть возможные механизмы взаимодействия пиридина: поверхностный и объемный. Так, в [17] постулировалось, что влияние пиридина ограничивается взаимодействием с поверхностью кристалла, что связано с пассивацией атомами азота не полностью координированных атомов Pb на поверхности кристалла. Однако в [18] показано, что пиридин и его производные способны проникать внутрь кристаллов перовскита и, нарушая исходную структуру, образовывать новые фазы. На основании данных, полученных с помощью рентгенофазного анализа и ИК-спектроскопии, авторами [18] предложена следующая схема взаимодействия перовскитной пленки с пиридином:



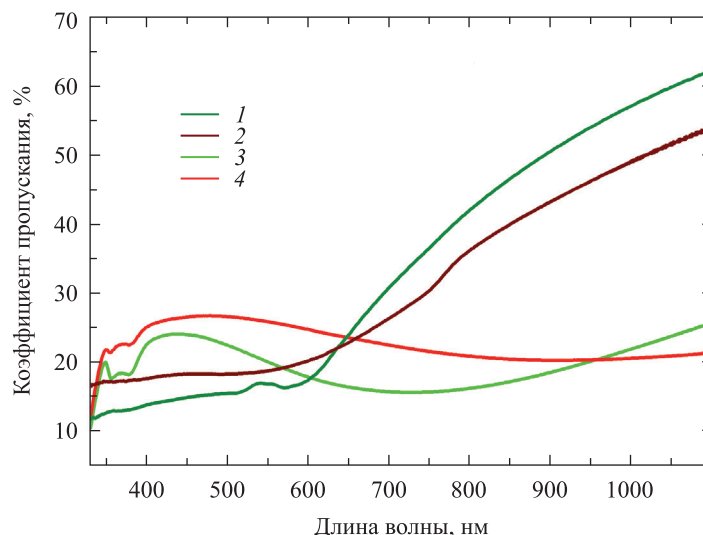


Рис. 3. Спектры пропускания обработанных пиридином пленок перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0.57}\text{Cl}_{0.43})_3$ (1, 3) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (2, 4), измеренные после изготовления (1, 2) и через год хранения в темновых условиях (3, 4)

Fig. 3. Transmission spectra for pyridine treated $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0.57}\text{Cl}_{0.43})_3$ (1, 3) and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (2, 4) perovskite films measured after preparation (1, 2) and after one year of storage in the dark (3, 4)

Пиридин является более слабым основанием ($\text{p}K_a = 5,30$), и реакция замещения метиламина – более сильного основания ($\text{p}K_a = 10,62$) – может представляться маловероятной. Однако следует учесть, что приведенные величины $\text{p}K_a$ связаны с различной степенью гидратации указанных веществ. В газовой фазе значение сродства пиридина к протону близко к таковому для алифатических аминов [22; 23], что делает реальным протекание указанной реакции. Такое отличие связывают с возможностью мезомерной делокализации положительного заряда в катионе пиридина, приводящей к уменьшению энергии гидратации [22; 24]. Представляется, что, кроме образования комплекса пиридина с катионом свинца с участием неподеленной электронной пары азота, можно ожидать образование π -комплексов пиридина с ионами металлов подобно комплексам бензола. Таким образом, уточнение механизмов взаимодействия пиридинов с органо-неорганическими перовскитами требует дополнительных углубленных исследований.

Заключение

Обработка пиридином приводит к заметному снижению темновой стабильности органо-неорганических перовскитов, что проявляется в исчезновении края поглощения исходного материала и указывает на изменение фазового состава пленок вследствие химического взаимодействия ионов перовскита с пиридином. Вместе с тем такая обработка способствует уменьшению плотности глубоких ловушек (увеличение интенсивности ФЛ за счет подавления безызлучательной рекомбинации); уменьшению плотности мелких центров, участвующих в излучательных переходах (сдвиг центра масс полосы ФЛ в коротковолновую область для ОНП состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$); фотостабилизации кристаллической решетки перовскита (стабилизация интенсивности и центра масс полосы ФЛ благодаря замедлению образования случайного потенциального рельефа для ОНП с анионной подрешеткой сложного состава). Таким образом, решение задачи повышения долговременной стабильности органо-неорганических перовскитов требует дальнейших исследований.

Библиографические ссылки

1. Park N-G, Grätzel M, Miyasaka T, editors. *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics. From Fundamentals to Device Architectures*. Cham: Springer; 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-35114-8.
2. Song Zh, McElvany Ch, Phillips A, Celik I, Krantz PW, Waththage SC, et al. A techno-economic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques. *Energy and Environmental Science*. 2017;10(6):1297–1305. DOI: 10.1039/C7EE00757D.
3. Chen Q, De Marco N, Yang Y, Song T-B, Chen C-C, Zhao H, et al. Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today*. 2015;10(3):355–396. DOI: 10.1016/J.NANTOD.2015.04.009.

4. Zhou D, Zhou T, Tian Yu, Zhu X, Yafang Tu. Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives. *Journal of Nanomaterials*. 2018;2018:15. DOI: 10.1155/2018/8148072.
5. National Renewable Energy Laboratory (NREL) [Internet]. 2018 [cited 2018 December]. Available from: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart-20180716.jpg>.
6. Berhe TA, Su W-N, Chen Ch-Hs, Pan C-J, Cheng J-H, Chen H-M, et al. Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy and Environmental Science*. 2016;9:323–356. DOI: 10.1039/C5EE02733K.
7. Saliba M, Matsui T, Seo J-Y, Domanski K, Correa-Baena J-P, Nazeeruddin MK, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy and Environmental Science*. 2016;9(6):1989–1997. DOI: 10.1039/C5EE03874J.
8. Gottesman R, Zaban A. Perovskites for photovoltaics in the spotlight: photoinduced physical changes and their implications. *Accounts of Chemical Research*. 2016;49(2):320–329. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00446.
9. Yao Y, Wang G, Wu F, Liu D, Lin C, Rao X, et al. The interface degradation of planar organic-inorganic perovskite solar cell traced by light beam induced current (LBIC). *RSC Advances*. 2017;7(68):42973–42978. DOI: 10.1039/C7RA06423C.
10. Zhao Y, Zhou W, Tan H, Fu R, Li Q, Lin F, et al. Mobile-ion-induced degradation of organic hole-selective layers in perovskite solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*. 2017;121(27):14517–14523. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04684.
11. DeQuilettes DW, Zhang W, Burlakov VM, Graham DJ, Leijtens T, Osheroov A, et al. Photo-induced halide redistribution in organic-inorganic perovskite films. *Nature Communications*. 2016;7:9. DOI: 10.1038/ncomms11683.
12. Li Zh, Xiao Ch, Yang Ye, Harvey SP, Kim DH, Christians JA, et al. Extrinsic ion migration in perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science*. 2017;10(5):1234–1242. DOI: 10.1039/C7EE00358G.
13. Zhang T, Cheung S-H, Meng X, Zhu L, Bai Y, Ho CHY, et al. Pinning down the anomalous light soaking effect towards high performance and fast response perovskite solar cells: the ion-migration induced charge accumulation. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017;8(20):5069–5076. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b02160.
14. Quilettes DW, Vorpahl SM, Stranks SD, Nagaoka H, Eperon GE, Ziffer ME, et al. Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells. *Science*. 2015;348(6235):683–686. DOI: 10.1126/science.aaa5333.
15. Hu J, Gottesman R, Gouda L, Kama A, Priel M, Tirosh S, et al. Photovoltage behavior in perovskite solar cells under light-soaking showing photoinduced interfacial changes. *ACS Energy Letters*. 2017;2(5):950–956. DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b00212.
16. Hoke ET, Slotcavage DJ, Dohner ER, Bowring AR, Karunadasa HI, McGehee MD. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics. *Chemical Science*. 2015;6(1):613–617. DOI: 10.1039/C4SC03141E.
17. Noel NK, Abate A, Stranks SD, Parrott ES, Burlakov VM, Goriely A, et al. Enhanced photoluminescence and solar cell performance via lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites. *ACS Nano*. 2014;8(10):9815–9821. DOI: 10.1021/nn5036476.
18. Yue Y, Salim NT, Wu Y, Yang X, Islam A, Chen W, et al. Enhanced stability of perovskite solar cells through corrosion-free pyridine derivatives in hole-transporting materials. *Advanced Materials*. 2016;28(48):10738–10743. DOI: 10.1002/adma.201602822.
19. Ahmed GhH, Yin J, Bose R, Sinatra L, Alarousu E, Yengel E, et al. Pyridine-induced dimensionality change in hybrid perovskite nanocrystals. *Chemistry of Materials*. 2017;29(10):4393–4400. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00872.
20. Yang D, Yang R, Ren X, Zhu X, Yang Z, Li C. Hysteresis-suppressed high-efficiency flexible perovskite solar cells using solid-state ionic-liquids for effective electron transport. *Advanced Materials*. 2016;28(26):5206–5213. DOI: 10.1002/adma.201600446.
21. Ščajev P, Qin C, Aleksiejunas RN, Baronas P, Miasojedovas S, Fujihara T, et al. Diffusion enhancement in highly excited MAPbI₃ perovskite layers with additives. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018;9(12):3167–3172. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b01155.
22. Джоэль ДжА, Миллс К. *Химия гетероциклических соединений*. Зайцева ФВ, Карчава АВ, переводчики. Москва: Мир; 2004. 728 с.
23. Speranza M. The reactivity of heteroaromatic compounds in gas phase. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 1986;40:25–104. DOI: 10.1016/S0065-2725(08)60091-4.
24. Arnett EM, Chawla B. Complete thermodynamic analysis of the hydration of thirteen pyridines and pyridinium ions. The special case of 2,6-di-tert-butylpyridine. *Journal of the American Chemical Society*. 1979;101(24):7141–7146. DOI: 0.1021/ja00518a001.

References

1. Park N-G, Grätzel M, Miyasaka T, editors. *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics. From Fundamentals to Device Architectures*. Cham: Springer; 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-35114-8.
2. Song Zh, McElvany Ch, Phillips A, Celik I, Krantz PW, Wathage SC, et al. A techno-economic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques. *Energy and Environmental Science*. 2017;10(6):1297–1305. DOI: 10.1039/C7EE00757D.
3. Chen Q, De Marco N, Yang Y, Song T-B, Chen C-C, Zhao H, et al. Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today*. 2015;10(3):355–396. DOI: 10.1016/J.NANTOD.2015.04.009.
4. Zhou D, Zhou T, Tian Yu, Zhu X, Yafang Tu. Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives. *Journal of Nanomaterials*. 2018;2018:15. DOI: 10.1155/2018/8148072.
5. National Renewable Energy Laboratory (NREL) [Internet]. 2018 [cited 2018 December]. Available from: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart-20180716.jpg>.
6. Berhe TA, Su W-N, Chen Ch-Hs, Pan C-J, Cheng J-H, Chen H-M, et al. Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy and Environmental Science*. 2016;9:323–356. DOI: 10.1039/C5EE02733K.
7. Saliba M, Matsui T, Seo J-Y, Domanski K, Correa-Baena J-P, Nazeeruddin MK, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy and Environmental Science*. 2016;9(6):1989–1997. DOI: 10.1039/C5EE03874J.
8. Gottesman R, Zaban A. Perovskites for photovoltaics in the spotlight: photoinduced physical changes and their implications. *Accounts of Chemical Research*. 2016;49(2):320–329. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00446.
9. Yao Y, Wang G, Wu F, Liu D, Lin C, Rao X, et al. The interface degradation of planar organic-inorganic perovskite solar cell traced by light beam induced current (LBIC). *RSC Advances*. 2017;7(68):42973–42978. DOI: 10.1039/C7RA06423C.

10. Zhao Y, Zhou W, Tan H, Fu R, Li Q, Lin F, et al. Mobile-ion-induced degradation of organic hole-selective layers in perovskite solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*. 2017;121(27):14517–14523. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04684.
11. DeQuilettes DW, Zhang W, Burlakov VM, Graham DJ, Leijtens T, Osherov A, et al. Photo-induced halide redistribution in organic-inorganic perovskite films. *Nature Communications*. 2016;7:9. DOI: 10.1038/ncomms11683.
12. Li Zh, Xiao Ch, Yang Ye, Harvey SP, Kim DH, Christians JA, et al. Extrinsic ion migration in perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science*. 2017;10(5):1234–1242. DOI: 10.1039/C7EE00358G.
13. Zhang T, Cheung S-H, Meng X, Zhu L, Bai Y, Ho CHY, et al. Pinning down the anomalous light soaking effect towards high performance and fast response perovskite solar cells: the ion-migration induced charge accumulation. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017;8(20):5069–5076. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b02160.
14. Quilettes DW, Vorpahl SM, Stranks SD, Nagaoka H, Eperon GE, Ziffer ME, et al. Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells. *Science*. 2015;348(6235):683–686. DOI: 10.1126/science.aaa5333.
15. Hu J, Gottesman R, Gouda L, Kama A, Priel M, Tirosh S, et al. Photovoltage behavior in perovskite solar cells under light-soaking showing photoinduced interfacial changes. *ACS Energy Letters*. 2017;2(5):950–956. DOI: 10.1021/acscenergylett.7b00212.
16. Hoke ET, Slotcavage DJ, Dohner ER, Bowring AR, Karunadasa HI, McGehee MD. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics. *Chemical Science*. 2015;6(1):613–617. DOI: 10.1039/C4SC03141E.
17. Noel NK, Abate A, Stranks SD, Parrott ES, Burlakov VM, Goriely A, et al. Enhanced photoluminescence and solar cell performance via lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites. *ACS Nano*. 2014;8(10):9815–9821. DOI: 10.1021/nm5036476.
18. Yue Y, Salim NT, Wu Y, Yang X, Islam A, Chen W, et al. Enhanced stability of perovskite solar cells through corrosion-free pyridine derivatives in hole-transporting materials. *Advanced Materials*. 2016;28(48):10738–10743. DOI: 10.1002/adma.201602822.
19. Ahmed GhH, Yin J, Bose R, Sinatra L, Alarousu E, Yengel E, et al. Pyridine-induced dimensionality change in hybrid perovskite nanocrystals. *Chemistry of Materials*. 2017;29(10):4393–4400. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00872.
20. Yang D, Yang R, Ren X, Zhu X, Yang Z, Li C. Hysteresis-suppressed high-efficiency flexible perovskite solar cells using solid-state ionic-liquids for effective electron transport. *Advanced Materials*. 2016;28(26):5206–5213. DOI: 10.1002/adma.201600446.
21. Ščajev P, Qin C, Aleksiejunas RN, Baronas P, Miasojedovas S, Fujihara T, et al. Diffusion enhancement in highly excited MAPbI₃ perovskite layers with additives. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018;9(12):3167–3172. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b01155.
22. Joule JA, Mills K. *Heterocyclic Chemistry*. Oxford: Blackwell; 2002. 589 p.
Russian edition: Dzhoul' DzhA, Mills K. *Khimiya geterotsiklicheskich soedinenii*. Zaitseva FV, Karchava AV, translators. Moscow: Mir; 2004. 728 p.
23. Speranza M. The reactivity of heteroaromatic compounds in gas phase. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 1986;40:25–104. DOI: 10.1016/S0065-2725(08)60091-4.
24. Arnett EM, Chawla B. Complete thermodynamic analysis of the hydration of thirteen pyridines and pyridinium ions. The special case of 2,6-di-tert-butylpyridine. *Journal of the American Chemical Society*. 1979;101(24):7141–7146. DOI: 0.1021/ja00518a001.

Статья поступила в редколлегию 04.02.2019.
Received by editorial board 04.02.2019.