

Organisch-anorganische Perowskit-Dünnfilme für hocheffiziente Solarzellen

Samuel D. Stranks,* Pabitra K. Nayak, Wei Zhang, Thomas Stergiopoulos und Henry J. Snaith*

Kristallinität · Morphologie · Organisch-anorganische Perowskite · Photovoltaik · Solarzellen

Organisch-anorganische Perowskite sind ein hochaktuelles Thema in der Photovoltaikforschung. Die Wirkungsgrade von Laborzellen auf Perowskit-Basis konkurrieren mittlerweile mit etablierten Dünnfilmtechnologien. Die größten Fortschritte wurden bislang durch Verbesserungen der Filmqualitäten erreicht, und man kann vermuten, dass die Optimierung von Schichtbildung und Kristallisation der Perowskitfilme von höchster Bedeutung für weitere Effizienzsteigerungen sind. Hier fassen wir die verschiedenen Schichtbildungstechniken zusammen und diskutieren den Einfluss von Lösungsmittel und Ausgangsprodukten im Prozess. Wir besprechen, welche Rolle Chlorid in der Schichtbildung von gemischten Halogenid-Perowskiten spielt – eine der zentralen Fragen auf dem Gebiet. Des Weiteren betrachten wir die Materialeigenschaften, die für die Funktion von Hochleistungssolarzellen essenziell sind, und identifizieren Wege für die weitere Verbesserung der Morphologien.

1. Einleitung

Die Suche nach kostengünstigen Alternativen zu Erdölbasierten Energieressourcen ist angesichts steigender Energiekosten, einer notwendigen Emissionsreduktion und der anstehenden Elektrifizierung der Entwicklungsländer von höchster Wichtigkeit. Solare Photovoltaik (PV) könnte eine geeignete Alternative darstellen. Die Internationale Energieagentur schätzt, dass der weltweite Primärenergieverbrauch im Jahr 2035 auf etwa 20 TW hinauslaufen wird.^[1] Die Sonnenenergie, die auf der Erde auftrifft, beträgt etwa 180 000 TW und ist damit eine vergleichsweise unerschöpfliche Energiequelle. Der PV-Markt wird gegenwärtig von Siliciumtechnologien dominiert, die auf hocheffizienten ein-

oder multikristallinen Solarzellen basieren und Wirkungsgrade (Umwandlung von einfallendem Licht in Elektrizität) um 25 % aufweisen. Der Preis pro Watt Solarenergie aus Siliciumzellen ist in den letzten Jahren stark gefallen, sodass in manchen Regionen Solarenergie zu Kosten bezogen werden kann, die sich der Netzparität annähern.^[2] Selbst wenn die aktiven Materialkosten von Solarzellen auf ein sehr niedriges Niveau gedrückt werden, verbleiben andere Kosten wie Schutzverschalung, Verkabelung, Installation und Unterhalt. Die Gesamtkosten von Solarenergieelektrizität könnten deshalb vor allem durch Steigerung der Wirkungsgrade weiter reduziert werden. Weitere Preissenkungen verlangen also eine Technologie, die nicht nur geringere Materialkosten, sondern auch höhere Wirkungsgrade bietet.

Organisch-anorganische Perowskite haben das Potential, eine solche „disruptive“ Technologie zu sein. Die Wirkungsgrade von Perowskit-basierten Zellen sind in den letzten drei Jahren von etwa 4 % bis auf zertifizierte 20.1 % gestiegen,^[3] und sie konkurrieren damit schon mit etablierten Dünnfilmtechnologien wie Cadmiumtelluriden (CdTe) und Kupfer-Indium-Gallium-Diseleniden (CIGS). Diese Perowskite zeigen bemerkenswerte optische Absorptionen über große Bereiche des Solarspektrums und verfügen über eine scharfe optische Bandkante, was einen geringen Grad

[*] Dr. S. D. Stranks, Dr. P. K. Nayak, Dr. W. Zhang, Dr. T. Stergiopoulos, Prof. H. J. Snaith
Clarendon Laboratory, Department of Physics, University of Oxford
Parks Road, Oxford, OX1 3PU (UK)

E-Mail: h.snaith1@physics.ox.ac.uk

Dr. S. D. Stranks
Derzeitige Adresse: Research Laboratory of Electronics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (USA)
E-Mail: stranks@mit.edu

an kristalliner Unordnung vermuten lässt.^[5] Die Ladungsträger der Perowskite weisen im Vergleich zur Absorptionsstiefe des einfallenden Lichts (etwa 100 nm) lange Diffusionslängen ($> 1 \mu\text{m}$) auf,^[6] was bedeutet, dass fast alle durch Licht angeregten Teilchen im Perowskit fähig sind, die Grenzfläche zu erreichen, wo die Ladungen dann durch geeignete Loch- und Elektronenleitungsschichten zu den Elektroden geleitet werden. Die meisten signifikanten Verbesserungen des Wirkungsgrades waren ein direktes Resultat höherer Perowskitfilmbildungsqualität,^[3c,7] einhergehend mit besserer Filmuniformität und größeren kristallinen Domänen. Dies lässt vermuten, dass diesen Eigenschaften große Bedeutung zugemessen werden muss, um hohe Leistungen zu erreichen.

In diesem Kurzaufsatzen legen wir den Fokus auf die chemischen Aspekte von Perowskitfilmen. Wir beschreiben die verschiedenen Methoden zur Schichtbildung und den Einfluss des Lösungsmittels und der Ausgangskomponenten. Außerdem identifizieren wir Materialeigenschaften, die für die Funktion hocheffizienter Solarzellen essenziell sind. Wir weisen darauf hin, dass es viele weitere Herausforderungen gibt, die bewältigt werden müssen, bevor diese Technologie

zum Einsatz kommen kann, die aber den Rahmen dieses Kurzaufsatzen übersteigen. Dem interessierten Leser empfehlen wir diesbezüglich weiterführende Literatur.^[8]

1.1. Organisch-anorganische Perowskite

Perowskite sind eine Klasse von Materialien der allgemeinen Formel ABX_3 mit der Kristallstruktur von Calciumtitannat (Abbildung 1a). Die dreidimensionalen Hybridperowskite, die in Solarzellen vorwiegend eingesetzt werden, bestehen aus kurzkettigen organischen Kationen wie Methylammonium (MA) ($\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$), Metallkationen wie Blei(II) ($\text{B} = \text{Pb}_2^+$) und Halogeniden ($\text{X} = \text{I}^-$, Br^- , Cl^- oder Mischungen). Hier legen wir den Fokus auf MAPbI_3 und analoge Strukturen mit gemischten Halogeniden, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, wobei wir den Leser auch auf die wachsende Literatur zu Perowskiten mit anderen organischen Kationen,^[9] Metallkationen^[10] und Halogeniden^[5b,9c,11] verweisen. Das Röntgenbeugungsspektrum (XRD) von $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (Abbildung 1b) lässt die tetragonale Kristallstruktur des Pe-



Samuel D. Stranks ist Marie Curie Fellow am Massachusetts Institute of Technology. Er promovierte 2012 als Rhodes Scholar an der Oxford University mit einer Arbeit über Kohlenstoffnanoröhren und Polymerblends und wechselte anschließend als Postdoktorand in die Gruppe von Henry Snaith in Oxford, wo er außerdem als Junior Research Fellow am Worcester College tätig war. Seine Forschungen gelten den optischen und elektronischen Eigenschaften von Solarzellen.



Pabitra K. Nayak promovierte 2010 am Tata Institute of Fundamental Research in Mumbai, Indien, und war danach Postdoc am Weizmann Institute of Science in Israel. Momentan ist er Postdoctoral Research Associate an der Oxford University. Dort befasst er sich mit der Entwicklung neuartiger Materialien und der Modifizierung von Grenzflächenenergetiken für optoelektronische Anwendungen.



Wei Zhang promovierte 2012 an der National University of Singapore und ist derzeit Postdoktorand bei Henry Snaith an der Oxford University. Sein Forschungsinteresse gilt hocheffizienten und kostengünstigen Photovoltaiksystemen, von mesoskopischen Farbstoff- über Hybrid- zu Perowskitsolarzellen, und der Herstellung von Nanostrukturen für die Verwendung in Solarzellen.



Thomas Stergiopoulos ist Marie Curie Fellow an der Oxford University. Er promovierte 2006 in Physikalischer Chemie am National Centre for Scientific Research Demokritos, einschließlich eines Forschungsaufenthaltes an der Universität Pierre et Marie Curie. Seine Forschung gilt erneuerbaren Energien mit Schwerpunkt auf Hybridechnologien für eine effiziente Photovoltaik, wie farbstoffsensibilisierten und Perowskit-Solarzellen.



Henry J. Snaith ist Professor für Physik an der Oxford University, Leiter des Photovoltaic and Optoelectronic Device Lab und Chief Scientific Officer sowie Mitgründer von Oxford Photovoltaics. Er ist Träger der Institute of Physics Paterson Medal 2012 und des Materials Research Society Young Investigators Award 2014 und wurde 2013 von der Fachzeitschrift Nature in die „Nature’s Ten“ gewählt.

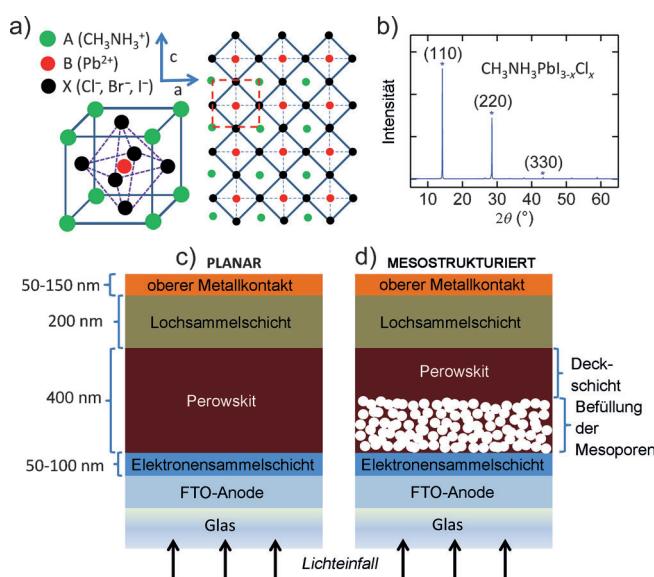


Abbildung 1. a) Kristallstruktur von Perowskit. b) Röntgenbeugungsspektrum (XRD) eines $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ -Films, der durch Rotationsabscheidung der Ausgangsstoffe auf einem Glassubstrat und Nachglühen bei 100°C hergestellt wurde.^[3b] c) Prinzipieller Aufbau einer planaren Heterokontakt-Solarzelle und einer mesostrukturierten Zelle.

Perowskits in seiner Raumtemperaturphase erkennen (160 – 330 K).^[12]

Zwei dominante Konzepte von Perowskitsolarzellen haben sich herausgebildet: Zum einen der planare Heterokontakt (Abbildung 1c), in dem der Perowskit eine einfache flache Schicht zwischen n- und p-Typ-Kontakten darstellt. Andererseits die mesostrukturierte Zelle (Abbildung 1d), in der der Perowskit ein mesoporöses Metallocidgerüst ausfüllt. Dabei handelt es sich entweder um n-Typ-TiO₂ oder ein isolierendes dielektrisches Oxiderüst, auf dem sich zusätzlich eine harte Absorptionsschicht bildet.^[7,13] In der mesostrukturierten Zelle unterstützt das mesoporöse Metallocid die Perowskitfilmierung und sorgt für eine hohe Gleichmäßigkeits des Films. Bei n-Typ-TiO₂ als Grundgerüst fördert das Metallocid zusätzlich die Ladungsextraktion in der Nähe des planaren n-Typ-Kontakts. Beide Konzepte (planar und meso) entwickeln sich rasch und werden vermutlich zu einer einzigen Architektur konvergieren. Hier behandeln wir beide Konzepte im Kontext von Perowskitfilmierung, verweisen den Leser jedoch spezialisierte Literatur^[8a,b] für weitere Details zur Architektur. Wir möchten noch bemerken, dass wir hier von invertierten Strukturen sprechen, wenn die Löcher durch die untere Elektrode geleitet werden, also umgekehrt wie in Abbildung 1c.

2. Beschichtungsverfahren

Eine Vielzahl an Methoden zur Herstellung von dünnen organisch-anorganischen Perowskitfilmen wurde entwickelt. Je nach Verfahren erhält man unterschiedliche Oberflächenabdeckungen, Kristall- und Filmqualitäten. Die meisten Verfahren basieren auf dem gleichen Prinzip, nämlich der

Kombination einer organischen Komponente wie z.B. Methylammoniumiodid (MAI) mit einer anorganischen Komponente, z.B. PbI₂ oder PbCl₂, um den Perowskit (MAPbI₃ bzw. MAPbI_{3-x}Cl_x) zu bilden.

2.1. Ein-Stufen-Beschichtung

In der einfachsten Zubereitung werden die zwei Ausgangssalze (Metallhalogenide und organische Halogenide) in einem organischen Lösungsmittel gelöst (siehe Abschnitt 3), die Mischung wird durch Rotationsbeschichtung auf ein Substrat aufgetragen, und der Perowskit wird durch ein Glühverfahren bei etwa 100°C gebildet. Die ersten hocheffizienten Zellen wurden mithilfe dieses Protokolls erhalten. Dabei wird die Perowskitmischung auf einer mesoporösen n-Typ-TiO₂-Schicht oder auf einer isolierenden Al₂O₃-Schicht aufgetragen, die wiederum auf einer dünnen kompakten n-Typ-TiO₂-Schicht abgeschieden ist.^[3b,d] Das direkte Auftragen der Mischung auf eine kompakte n-Typ-Schicht durch Rotationsbeschichtung (wie für die planare Heterokontakt-Architektur benötigt) hatte anfangs jedoch einen Entnetzungseffekt zur Folge.^[14] Die daraus resultierende schlechte Oberflächenabdeckung (Abbildung 2e)^[13a,15] führt zu schlechter Leistung aufgrund von Nebenschlüssen mit geringem Wi-

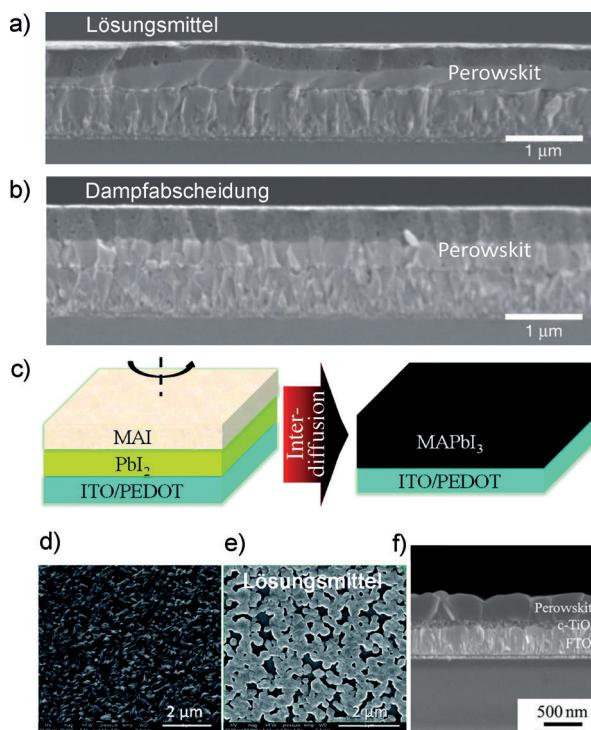


Abbildung 2. a, b) SEM-Bilder (Querschnitte) von Solarzellen mit Perowskitfilmen, die a) durch lösungsbasierte Verfahren und b) durch Aufdampfverfahren hergestellt wurden.^[17] c) Prinzip der Interdiffusionsmethode. d,e) SEM-Bilder (Draufsicht) der durch Interdiffusion (d) und mit dem lösungsbasierten Verfahren (e) hergestellten Filme. Aus Lit. [19] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. f) SEM-Bild eines Perowskitfilms, der durch dampfunterstützte lösungsbasierte Umwandlung (VASP) hergestellt wurde. Aus Lit. [20] mit Genehmigung der American Chemical Society.

derstand und niedriger Lichtabsorption in der Solarzelle. Oberflächenabdeckung sowie Leistung der Zelle sind stark abhängig von den Produktionsbedingungen. Durch Arbeiten in einer Stickstoffatmosphäre, Optimieren des Rotationsbeschichtungsprotokolls und Senken der Glühtemperatur auf 90°C konnten wir Oberflächenbedeckung (> 90%) und Filmmorphologie verbessern und dadurch Zellen mit einem Wirkungsgrad (PCE; power conversion efficiency) von über 12% herstellen.^[6a,15] Zusätzlich konnten wir vor kurzem zeigen, dass ein schnelles „Blitz“-Nachglühen bei 130°C die Bildung von, im Mikrometerbereich, sehr gleichmäßigen strukturierten Perowskitdomänen fördert (PCE 13.5%), während die Standardglühbedingungen (bei 100°C) zu 100–1000 nm großen polykristallinen Perowskitdomänen führen.^[16]

Obwohl die Oberflächenbedeckung verbessert werden konnte, zeigen rotationsbeschichtete Filme generell eine wellenförmige Variation in der Dicke über die Fläche der Substrate (Abbildung 2a), was für eine reproduzierbare und optimierte Zelleistung nicht ideal ist.^[17] Abgesehen von den lösungsmittelbasierten Beschichtungstechniken konnten wir zeigen, dass höchst gleichmäßige MAPbI_{3-x}Cl_x-Filme mit nahezu 100% Oberflächenbedeckung mithilfe einer Doppelquellen-Kaufdampfung^[18] von MAI und PbCl₂ (Abbildung 2b) und Glühen bei 100°C^[17] erhalten werden können. Mit dieser Methode konnte ein PCE von 15.4% erreicht werden, was wiederum darauf schließen lässt, dass gleichmäßige Filme mit hoher Oberflächenbedeckung essenziell für hohe Leistung sind.

Wir haben festgestellt, dass die Perowskitkristalle mit dem Dampfauftragsverfahren eine Größe von wenigen 100 nm haben, also kleiner zu sein scheinen als die Domänen im Mikrometerbereich, die durch Rotationsbeschichtung erhalten werden. Ein zusätzlicher Vorteil von Aufdampfen ist die bessere Vereinbarkeit mit Mehrkontakt-Architekturen, um z.B. Perowskite als obere Zellen auf existierenden Siliziumtechnologien zu verwenden, oder für die Entwicklung von Perowskit-Stapelzellen.^[8a,17]

Vor kurzem haben Barrows et al. die Methode der Ultraschallspraybeschichtung bei Standardbedingungen zur Herstellung von planaren MAPbI_{3-x}Cl_x-Heterokontakt-Solarzellen genutzt.^[21] Durch Optimieren der Substrattemperatur während der Sprühbeschichtung und der Nachglühtemperatur war es möglich, eine angemessene Oberflächenbedeckung (> 85%) mit Domänen im Mikrometerbereich und einen PCE von 11.1% zu erreichen. Dieses Resultat ist vielversprechend für die kostengünstige Fertigung im großen Maßstab.

2.2. Zwei-Stufen-Beschichtung

Eine zusätzliche morphologische Kontrolle kann durch ein sequenzielles Auftragen der beiden Ausgangsmaterialien erreicht werden.^[22] Burschka et al. infiltrierten zuerst eine PbI₂-Lösung in einen mesoporösen TiO₂-Film und setzten den Film dann einer MAI-Lösung aus, um ihn in MAPbI₃-Perowskit umzuwandeln.^[13c] Die Umwandlung findet bei Raumtemperatur innerhalb von Sekunden statt. Solarzellen

auf der Basis mesostrukturierter TiO₂-Architekturen erreichten bis zu 15.3% PCE. Mit Architekturen ohne Perowskit-Deckschicht, wenn also der gesamte Perowskit im mesoporösen TiO₂ gelöst vorliegt, wurden bis zu 13% PCE erzielt.^[23] Wir merken an, dass das mesoporöse Gerüst die Perowskitkristallgröße auf rund 20 nm limitiert.

Diese Methode, PbI₂ in Perowskit umzuwandeln, wurde auch auf feste PbI₂-Filme in planaren Heterokontakt-Solarzellen angewendet. Liu und Kelly beschrieben die Umwandlung von rotationsbeschichteten Dünnfilmen von PbI₂ in MAPbI₃ durch Eintauchen in MAI-Lösungen.^[24] Das Fehlen der mesoporösen Schicht ermöglicht ein uneingeschränktes Wachstum der Perowskitkristallite (100–1000 nm), und nach Optimieren der MAI-Konzentration, der Lösungsmitteltemperatur und der Eintauchzeit wurden 15.7% PCE erzielt. Zellen mit ähnlich hohen PCE konnten von Docampo et al. durch Eintauchen der PbI₂-Filme in MACl erhalten werden.^[25] Yongzhen et al. zeigten, dass die Kristallisation der anfänglichen PbI₂-Schicht durch die Verwendung des Lösungsmittels Dimethylsulfoxid (DMSO) anstelle des typischen N,N-Dimethylformamid (DMF) hinausgezögert werden kann, was zu stärker kontrollierten Partikelgrößen, vollständigerer Umwandlung und verbesserter Filmqualität führt.^[26]

Neben der Umwandlung in Lösung zeigten Yang et al. ein dampfunterstütztes lösungsbasiertes Verfahren (VASP) zur Umwandlung von PbI₂ in MAPbI₃, bei dem der Film MAI-Dampf^[20] (anstelle einer MAI-Lösung) ausgesetzt wird. Die Methode liefert Filme mit wohldefinierten Kornstrukturen mit Kristalliten im Mikrometerbereich, vollständiger Oberflächenbedeckung und geringer Oberflächenunebenheit (Abbildung 2 f). Mit diesem System wurden 12.1% PCE erreicht. Der Vorteil von Dampfumwandlung im Vergleich zu lösungsbasierten Methoden ist die geringere Auflösung von bereits umgewandeltem Perowskit, was generell zu glatteren Filmen mit weniger Facetten in den Kristallen führt.

Xiao et al. haben vor kurzem eine Rotationsmethode demonstriert, in der die Ausgangsmaterialien schrittweise in Form zweilagiger Stapel abgeschieden werden und die Perowskitumwandlung durch „Interdiffusion“ der Schichten erreicht wird, wie es schematisch in Abbildung 2c^[19] gezeigt wird. Die resultierenden Filme weisen eine exzellente Oberflächenbedeckung und wenig Unebenheiten auf (Abbildung 2d). Der höchste PCE (15.4%) wurde mit einer invertierten Solarzellkonfiguration mit PbI₂- und MAI-Schichten von 140 nm bzw. 190 nm Dicke erreicht, die 2 h bei 100°C nachgeglüht wurden. Mit der gleichen Methode, aber mit schrittweisem thermischem Aufdampfen der Ausgangsschichten (PbCl₂ und MAI),^[27] erreichten Chen et al. eine weitere Oberflächenglättung. Park et al. wendeten die zweistufige Interdiffusionsmethode bei einer dünnen (ca. 100 nm) mesoporösen TiO₂-Schicht an und erzeugten eine Perowskitdeckschicht aus quaderförmigen Kristallen, deren Größe stark von der MAI-Konzentration abhing.^[28] 17.0% PCE wurden damit erzielt.

3. Einfluss des Lösungsmittels

Die Kontrolle der Kristallisation und dadurch der Filmbildungskinetik während der Beschichtung und dem Glühvorgang hat sich als Schlüssel zur Optimierung der Zellleistung herausgestellt. Eine optimale Filmmorphologie kann nur durch erfolgreiche Handhabung der Keimbildung und des Perowskitwachstums erreicht werden. Eine sehr effektive Technik hierfür ist das „Lösungsmittel-Engineering“. [7]

3.1. Lösen der Ausgangsmaterialien

Für einen Dünnfilm sind hohe Konzentrationen der Ausgangsmaterialien nötig (typischerweise $>0.5\text{ M}$), um eine regelmäßige, dichte Schicht mit geeigneter optischer Dichte herzustellen. Geeignete Lösungsmittel für Perowskitausgangsmaterialien scheinen auf sehr polar-aprotische Medien wie DMF, DMSO, γ -Butyrolacton (GBL), Acetonitril usw. beschränkt zu sein. In den ersten Arbeiten zu Perowskit-solarzellen wurden GBL als Lösungsmittel für PbI_2 ^[3d] oder DMF für das schwieriger zu lösende PbCl_2 genutzt.^[3b] DMF kann auch durch Lösungsmittel mit ähnlicher (z.B. N-Methylpyrrolidon, NMP) oder sogar höherer dielektrischer Konstante (z.B. DMSO) ersetzt werden, wenn auch die geringere Oberflächenbedeckung, vermutlich aufgrund der langsameren Verdampfung dieser Lösungsmittel,^[15] recht unbefriedigend ist.

Ein typischer Kristallisationstrick ist die Verwendung von gemischten Lösungsmitteln. Liang et al. setzten dem DMF-Lösungsmittel 1,8-Diodooctan (DIO) zu, was eine einheitlichere Kristallbildung und stärker geordnete Wachstumsrichtungen zur Folge hatte.^[29] Diese Eigenschaften, zusammen mit der erhöhten Löslichkeit von PbCl_2 (aufgrund der Chelatisierung von Pb^{2+} mit DIO), führten zu einer Steigerung des PCE von 9.0% auf 11.8% nach Hinzufügen von nur 1% DIO. In ähnlicher Weise wurde eine Mischung von GBL in DMF (3 Vol.-%) verwendet, was vor allem die Filmbedeckung und weniger die Kristallstruktur des Materials beeinflusste und zu einer verbesserten PCE im Vergleich zur Verwendung reiner GBL- oder DMF-Lösungen von MAPbI_3 -Perowskit führte (17% Nettosteigerung).^[8d] Es gibt auch Hinweise, die vermuten lassen, dass eine kurze Alterung der Ausgangslösung vor dem Auftragen vorteilhaft sein könnte.^[30]

3.2. Lösungsmittel-Engineering

Ein entscheidender Durchbruch in der Effizienz von Perowskitsolarzellen kam von der Gruppe von Sang Il Seok, die „Lösungsmittel-Engineering“ verwendeten (Abbildung 3a), um $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ auf dünne mesoporöse TiO_2 -Grundgerüste aufzutragen.^[7] Dabei wurde eine Mischung von GBL und DMSO (7:3 v/v) als Lösungsmittel für die Ausgangsstoffe verwendet und das flüchtigere Lösungsmittel (in dem Fall GBL) während der Rotationsbeschichtung verdunsten gelassen. Anschließend wurde Toluol noch während der Rota-

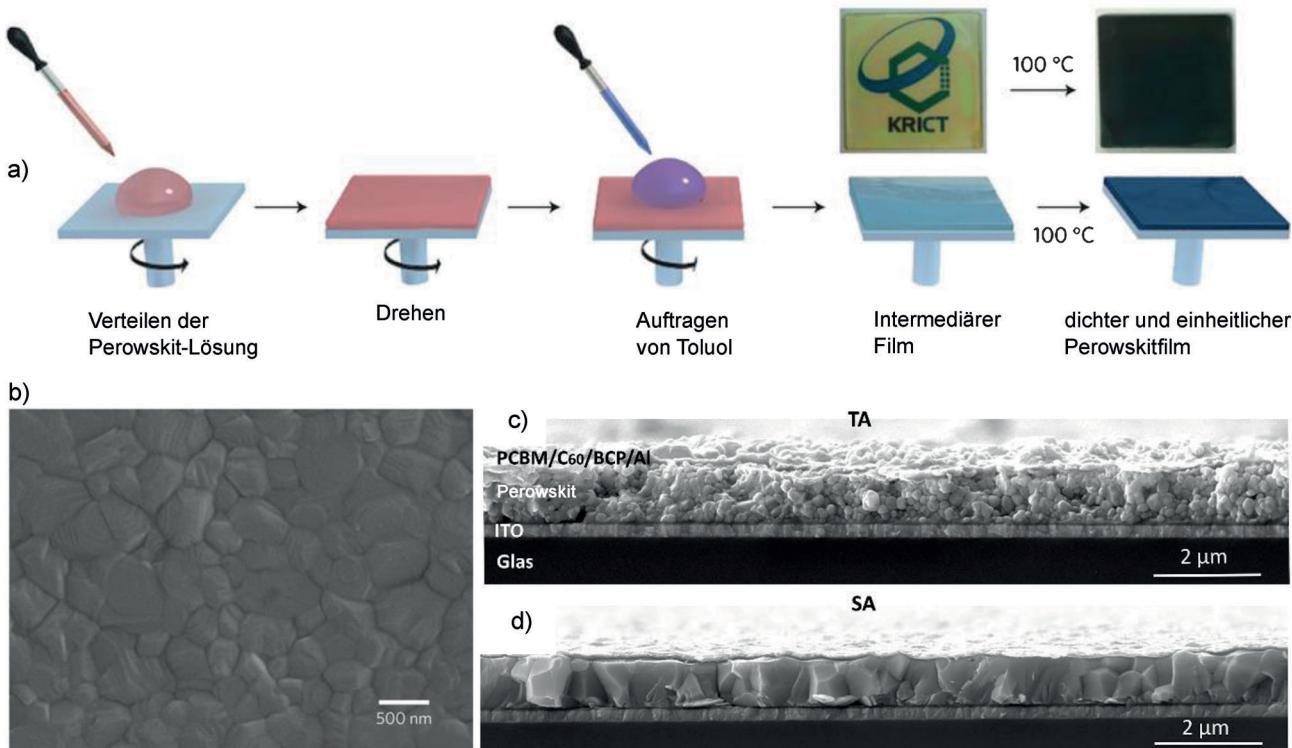


Abbildung 3. a) Prinzip des „Lösungsmittel-Engineering“. b) SEM-Bild (Draufsicht) des resultierenden $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ -Perowskitfilms. Aus Lit. [7] mit Genehmigung von Macmillan Publishers. c,d) SEM-Bilder (Querschnitte) von invertierten planaren Heterokontakt-Solarzellen; der Perowskit wurde durch standardisiertes Nachglühen (c) oder Glühen im Lösungsmitteldampf (d) hergestellt. Aus Lit. [32].

tionsbeschichtung auf den Film aufgetragen. Der Mechanismus ist zurzeit noch nicht im Detail verstanden, aber vermutlich bewirkt das die Perowskitkomponenten nicht auflösende Lösungsmittel ein schnelles Ausfällen der Salze auf einen glatten vorkristallisierten Film, der möglicherweise aus einer MAI-PbI₂-DMSO-Zwischenphase besteht. In einem letzten Schritt führt Glühen bei 100°C für 10 Minuten zur Bildung des MAPbI₃-Perowskits durch Austreiben des eingeschlossenen (oder koordinierten) DMSO. Dieses Verfahren resultiert schließlich in kompakten und gleichmäßigen Deckschichten mit Korngrößen von 100–500 nm und 100% Oberflächenbedeckung des Substrats (Abbildung 3b). Diese Eigenschaften führten zur Herstellung von Solarzellen mit zertifizierten Rekordeffizienzen von 16.2%, und wir vermuten, dass eine ähnliche, aber weiter entwickelte Technik (einschließlich der Verwendung eines Komposit aus Methylammoniumbleibromid- und Formamidiniumbleiiodid-Perowskiten)^[49] zu zertifizierten Effizienzen von 20.1% geführt hat.^[3e]

In ähnlicher Weise verwendeten Spiccia et al. ein schnelles Abscheidungs- und Kristallisierungsverfahren (FDC; fast deposition-crystallization), um planare Heterokontakt-Solarzellen mit mittleren PCEs von 13.9% (maximaler PCE 16.2%), einhergehend mit einer hohen Reproduzierbarkeit (mittlere Abweichung von 0.7%) zu erzeugen.^[31] Das Verfahren ist fast identisch zu dem von Il Seok, abgesehen von der Verwendung von Chlorbenzol als Fällungsmittel. Da Spiccia et al. kein DMSO verwendeten, kristallisiert der Perowskitfilm bei Ausfällen der Perowskitbestandteile augenblicklich aus, was durch ein sofortiges Verdunkeln des Films erkennbar ist. Die erhaltenen kristallinen Körner erstrecken sich über die Filmdicke (etwa im Mikrometerbereich), sind groß und frei von Korngrenzen in der senkrechten Richtung, sodass eine vollständige Bedeckung des Substrats möglich ist. Nach unserer Erfahrung lassen sich mit der Methode von Spiccia et al. Filme mit beeindruckender, spiegelähnlicher Reflexion produzieren.

In einem anderen Ansatz leiteten Z. Xiao et al. während des Glühvorgangs DMF-Dämpfe ein, um eine Lösungsmittelumgebung herzustellen, in der die Ionen der Ausgangsmaterialien effizienter diffundieren konnten als beim Nachglühen komplett verfestigter Materialien.^[32] Die Autoren erzeugten zwei Arten von Filmen, indem sie einen zweistufigen Abscheidungsprozess anwendeten und den Perowskit entweder während des Glühvorgangs bei 100°C für 1 h mit DMF-Dampf behandelten oder diesen zweiten Schritt nicht ausführten. Tatsächlich waren die beobachteten Unterschiede spektakulär – die Korngröße des im DMF-Dampf geäugteten Films stieg viel schneller an als bei den nachgeglühten Filmen. Die mittleren Korngrößen des im DMF-Dampf geäugteten Films waren größer und lagen eher in der Größenordnung der Filmdicke (Abbildung 3d) als beim nachgeglühten Film (Abbildung 3c). Diese Eigenschaften führten schließlich zu einem Wirkungsgrad von 15.6% für 630 nm dicke, im DMF-Dampf geäugte invertierte Solarzellen, was ein wesentlich höherer Wert als für nachgeglühte Zellen ist (9.9%). Einen ähnlichen Ansatz verwendeten C.-H. Chiang et al., die PC₇₁BM und Perowskit mit Lösungsmitteldampf behandelten, indem sie einfach den Perowskit/PC₇₁BM-Film 24 h in

einer Petrischale mit einer Lösungsmittelatmosphäre bedeckt ließen. Erneut waren die Wirkungsgrade der invertierten Solarzellen exzellent und erreichten 16.3%.^[33]

Vor kurzem erzeugten Yang et al. planare Heterokontakt-Solarzellen mit MAPbI_{3-x}Cl_x-Perowskit, indem sie einen verbesserten „Rekonstruktionsprozess“ unter kontrollierten Feuchtigkeitsbedingungen (30% relative Feuchtigkeit) anwendeten.^[3c,34] Die auf diese Weise produzierten Filme bildeten zunächst eine MAPbCl₃-Zwischenphase, die später in der Perowskitbildung verbraucht wurde. Die Filme waren von besserer Qualität als entsprechende Filme, die unter trockenen Bedingungen hergestellt wurden, wie durch die längere Ladungsträgerlebensdauer, die eine verringerte Rekombination vermuten lässt, belegte. Der positive Einfluss von Feuchtigkeit während des Kristallisierungsprozesses auf die Ladungsträgerlebensdauer wurde auch an anderer Stelle bestätigt.^[35] Yang et al. mutmaßen, dass Wasser die Kristallbildung unterstützt, indem es ein partielles Auflösen der reaktiven Ausgangsstoffe und einen schnelleren Stofftransport bewirkt – im Grunde ähnlich dem oben beschriebenen Glühprozess im Lösungsmitteldampf. Dank dieser Prozedur, zusammen mit der Entstehung besserer Grenzflächen, konnte ein Wirkungsgrad von 19.3% erzielt werden. Wir merken an, dass die Einwirkung von Feuchtigkeit nach der Filmbildung für den Perowskit in hohem Maße schädlich ist und zu einer Zersetzung der Perowskitschicht führt.^[36]

4. Rolle der Ausgangsstoffe

4.1. Der Einfluss von Chlorid auf die Filmbildung

Lee et al. waren die Ersten, die einen Perowskit aus PbCl₂ und MAI als Ausgangsstoffe herstellten^[3b] und erhielten das Produkt MAPbI_{3-x}Cl_x.^[13a] Die Komponenten MAI und PbCl₂ lagen in der Ausgangslösung in einem nichtstöchiometrischen Konzentrationsverhältnis von 3:1 vor. Bezüglich des Chlorids gibt es mehrere offene Fragen, die in letzter Zeit intensiv diskutiert werden.^[8c,37] Zur Debatte steht, ob Chlorid im Perowskit-Kristallgitter zurückbleibt, wieviel überschüssiges Chlorid im Film zurückbleibt und welche Rolle das Chlorid in der Filmbildung hat. Es wird sogar argumentiert, dass Formeln wie MAPbI_{3-x}Cl_x vermieden werden sollten, da bis jetzt kein Cl⁻ im Kristallgitter nachgewiesen wurde.^[8c,38]

Neueste experimentelle und theoretische Untersuchungen unterlegen die entscheidende Rolle von Cl⁻ in MAPbI_{3-x}Cl_x-Perowskitsolarzellen.^[3b,6a,25] Messungen haben gezeigt, dass die Perowskitfilme, die unter Verwendung der Ausgangsmaterialien PbCl₂ und MAI (Bildung von MAPbI_{3-x}Cl_x) produziert wurden, deutlich längere Ladungsträgerdiffusionslängen aufweisen (> 1 μm) als die entsprechenden Triiodide MAPbI₃ (ca. 100 nm).^[6a,b,d] Da die beobachteten Bandlücken in den Triiodid- und den gemischten Halogenidenfilmen mehr oder weniger gleich sind, erwarten wir, dass, wenn überhaupt, nur geringe Mengen Cl⁻ im Gitter des finalen Absorbermaterials vorliegen. Colella et al. schlügen auf der Grundlage experimenteller und theoretischer Arbeiten vor, dass höchstens 2–3% Cl⁻-Ionen im Gitter eines auf gemischten Halogeniden basierenden Absorbermaterials

vorhanden sein können.^[39] Aus den Ergebnissen winkelauflöster Röntgenphotoelektronenspektroskopie (AR-XPS) schlossen die Autoren, dass die Cl⁻-Ionen bevorzugt an der Grenzfläche von TiO₂ und Perowskit positioniert sind.^[40] Williams et al. führten eine thermische Analyse gekoppelt mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) durch und konnten zeigen, dass Filme, die mit einer gemischten Halogenid-Ausgangslösung (PbCl₂ und MAI in DMF) hergestellt wurden, einige Cl⁻-Ionen enthalten und sich die thermischen Eigenschaften dieser Filme von denen der stöchiometrischen MAPbI₃-Filme unterscheiden.^[41] D’Innocenzo zeigten, dass sich die Übergangstemperaturen von der tetragonalen zur orthorhombischen Phase bei Triiodid- und gemischem Halogenid-Perowskit um 30 K unterscheiden.^[12c] Angesichts dieser Ergebnisse empfehlen wir die Verwendung der Formel MAPbI_{3-x}Cl_x für Filme, die aus einer gemischten Halogenidlösung hergestellt werden. Die quantitative Bestimmung des Verhältnis von Cl⁻ zu I⁻ und ihr optimales Verhältnis für die Anwendung in Solarzellen bleibt jedoch zu ermitteln. Weiter bleibt unklar, ob Cl⁻ mehrheitlich als Ersatz von I⁻, als Zwischengitteratom oder an der Kristalloberfläche vorhanden ist. Erste Versuche, Cl⁻ durch Techniken wie energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) oder oberflächenempfindliche Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) nachzuweisen, sind gescheitert, da die Cl⁻-Menge unterhalb der Nachweisgrenzen dieser Methoden liegt und/oder diese Verfahren die Probe beeinflussen.^[25,38,40]

Obwohl zunehmend deutlich wird, dass an der Grenzfläche zwischen TiO₂ und Perowskit Cl⁻-Ionen in kleinen Mengen vorhanden sind, ist es noch nicht klar, was mit den restlichen Cl⁻-Ionen aus der Ausgangslösung passiert und wie die Cl⁻-Ionen die Filmbildung beeinflussen. Mit einer Kombination von thermischen, strukturellen und chemischen Charakterisierungsmethoden untersuchten Yu et al. die Rolle von Chloridionen in der Bildung von MAPbI_{3-x}Cl_x-Filmen.^[42] Sie stellten fest, dass die meisten Cl⁻-Ionen die Matrix während der Nachglühphase als gasförmiges MACl verlassen, während die Bildung der gemischten Halogenidphase über eine organisch-anorganisch gemischte Halogenidzwischenphase geschieht. Der Überschuss von CH₃NH₃⁺, der in der Ausgangslösung verwendet wird, ist essenziell für die Bildung von großen Kristalldomänen, da es den Kristallbildungsprozess verlangsamt. Die Anwesenheit von Cl⁻-Ionen vereinfacht die Freisetzung von überschüssigen CH₃NH₃⁺-Ionen, während CH₃NH₃I im Dünnfilm nicht ausreichend leichtflüchtig ist.

Des Weiteren haben neue Studien gezeigt, dass die Hinzunahme von Cl⁻ in die Ausgangslösung Keimbildungszentren entstehen lässt, was wiederum das Perowskitwachstum unterstützt.^[30,43] Williams et al. wiesen nach, dass die Gegenwart von Cl⁻-Ionen zu einer fusionierten CH₃NH₃PbCl₃-„Templatphase“ führt, die, im Vergleich zum Triiodid, das Wachstum von größeren kristallinen Perowskitdomänen sowie eine bessere Oberflächenbedeckung bewirkt.^[30] Tidhar et al. zeigten, dass das unlösliche PbCl₂ Nanokristalle bildet, die als heterogene Keimbildungszentren für die Bildung von Perowskitkristallen in Lösung fungieren.^[43] Wir möchten hier anmerken, dass ein ähnlicher Effekt in Methylammonium-

bleibromid-Systemen beobachtet wurde, wo die Hinzunahme einer kleinen Menge von Cl⁻ zu einer besseren Morphologie und damit auch besseren Solarzellenleistung im Vergleich zum Tribromid-Perowskit führte.^[11a] Zusätzlich zur Auswirkung auf die Morphologie könnten die Cl⁻-Ionen also auch eine Bandbiegung an den TiO₂-Grenzflächen induzieren, wodurch sich die Ladungssammeleffizienz verbessert.^[40]

4.2. Der Einfluss der Anionen: alternative Ausgangsstoffe

Wie auch die Rolle von Chlorid haben wir kürzlich den Einfluss des Ausgangsanions in der Bleiquelle auf die Kristallisation des Perowskitfilms systematisch erforscht.^[44] Wir stellten fest, dass die Anionen die Kristallwachstumskinetik bestimmen, welche wiederum die Filmmorphologie und die Zelleistung beeinflusst. Als Perowskitausgangslösung untersuchten wir Lösungen von der Bleisalze PbCl₂, PbI₂ oder Bleiacetat (PbAc₂) in DMF mit einem 3-fachen molaren Überschuss von MAI. Die Ausgangslösungen wurden dann

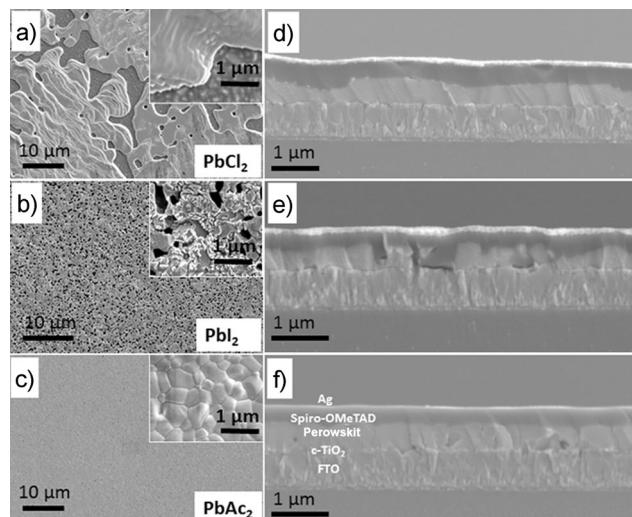


Abbildung 4. a–c) SEM-Bilder von Perowskitfilmen auf FTO/c-TiO₂-Substrat ausgehend von drei verschiedenen Bleiquellen: a) PbCl₂, b) PbI₂ und c) PbAc₂. Die Einschübe in (a)–(c) zeigen höher aufgelöste Bilder. d–f) Querschnittsbilder vollständiger Solarzellen; die Perowskitphase wurde aus d) PbCl₂, e) PbI₂ und f) PbAc₂ hergestellt. Aus Lit. [44] mit Genehmigung von Macmillan Publishers.

durch Rotationsbeschichtung abgeschieden und die Substrate nachgeglüht. In allen Fällen erhielten wir Materialien, die hauptsächlich aus MAPbI₃ bestanden, die aber deutlich unterscheidbare Filmmerkmale aufwiesen. In den SEM-Bildern in Abbildung 4 ist zu sehen, dass die aus PbCl₂ (Abbildung 4a) und PbI₂ (Abbildung 4b) erzeugten Perowskitfilme nicht kontinuierlich sind und Poren verschiedener Längenskalen sowie keine klaren kristallinen Korngrenzen aufweisen. Dagegen zeigt der aus PbAc₂ erzeugte Perowskitfilm (Abbildung 4c) eine deutlich andere Morphologie mit einer nahezu vollständigen Bedeckung und Kristallkorngrößen im Bereich von 100–1000 nm (Einschub in Abbildung 4c). Des Weiteren zeigen die im Querschnitt aufge-

nommenen SEM-Bilder deutlich, dass die aus PbAc_2 hergestellten Perowskitfilme viel glatter werden (Abbildung 4 f) als die aus PbCl_2 (Abbildung 4 d) und PbI_2 (Abbildung 4 e) hergestellten. Wir quantifizierten die Rauheiten der Perowskitfilme mithilfe von Rasterkraftmikroskopie (AFM) und erhielten quadratisch gemittelte Werte von 62.4 (PbCl_2), 52.2 (PbI_2) bzw. 12.3 nm (PbAc_2). Bemerkenswerterweise ist der PbAc_2 -Film mit 12.3 nm glatter als dampfbeschichtete Filme auf PbCl_2 -Basis (16.2 nm), die sich bislang als glatter und kontinuierlicher erwiesen hatten als als lösungsmittelbasierte Beschichtungen. In Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen fanden Sargent et al. ähnliche Resultate bei einer vergleichenden Studie mit PbI_2 und PbAc_2 .^[45]

Um die beste Zellenleistung zu erreichen, mussten die aus PbCl_2 und PbI_2 hergestellten Perowskitfilme für 2 h bzw. 40 min bei den entsprechenden Temperaturen von 100°C und 150°C nachgeglüht werden. Für den aus PbAc_2 hergestellten Film genügte eine deutlich kürzere Nachglühzeit (5 min bei 100°C), was durch das deutlich einfachere Austreten von überschüssigem MAAC während der Kristallisation im Vergleich zu MACl oder MAI bedingt ist. Die durchschnittlichen Wirkungsgrade der Perowskit-Solarzellen mit optimierten Glühzeiten waren 12.0% (PbCl_2), 9.3% (PbI_2) und 14.0% (PbAc_2). Zusammengefasst wurde mit PbAc_2 als Bleiquelle nicht nur eine viel schnellere und gleichmäßige Kristallisation, sondern auch eine bessere Zelleistung als mit anderen Quellen erzielt. Dieser Weg eröffnet nun die Möglichkeit, Ausgangssalze einzusetzen, welche die endgültigen Perowskitkomponenten nicht gänzlich enthalten. Das bedeutet, dass eine viel breitere Auswahl an Ausgangsmaterialien erforscht werden kann und dass dabei „Zuschauerionen“ je nach Eigenschaften gewählt werden können, die Verarbeitung, Dünnpfilmbildung und Kristallisation verbessern oder kontrollieren.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Methoden zur Bildung von organisch-anorganischen Perowskitfilmen haben sich seit den ersten Berichten über eine mit 2 nm großen Nanopartikeln beschichtete mesoporöse TiO_2 -Elektrode in den Jahren 2009^[3a] enorm fortentwickelt. Eine Reihe von Optimierungen und alternativen Methoden, wie z. B. die zweistufige Abscheidung, haben dafür gesorgt, dass die Qualität der Filme im Vergleich zu den einfachen lösungsmittelbasierten Verfahren, bei dem die Ausgangsstoffe in einem organischen Lösungsmittel vorgelegt werden,^[3b,d] deutlich übertroffen werden konnte.

Für die Konstruktion von hochleistungsfähigen planaren Heterokontakt-Solarzellen ist eine nahezu vollständige Oberflächenbedeckung entscheidend, um Nebenschlüsse zwischen den n- und p-Typ-Elektroden und eine niedrige Lichtabsorption zu vermeiden. Dies kann durch optimierte Rotationsbeschichtung und anschließendes Glühen,^[15] Koaufdampfung^[17] sowie zweistufige Methoden, einschließlich Lösungsmittel-^[13c,24] und Dampfumwandlung,^[20] Interdiffusion^[19,28] und Nachbehandlungen wie Lösungsmittel-Dampfglühen^[3c,32,33] erzielt werden. Neben kontinuierlichen Filmen sind auch große kristalline Domänen wünschenswert, die sich

ebenfalls durch die Anwendung vieler dieser Methoden erreichen lassen. Insgesamt interpretieren wir die Resultate verschiedener Methoden so, dass das Herbeiführen einer schnellen Kristallisation eine nahezu perfekte Oberflächenbedeckung ermöglicht, während langsame Kristallisation zu größeren Kristallen, jedoch geringerer Oberflächenbedeckung führt. Die besten Filmqualitäten (und höchsten publizierten zertifizierten Wirkungsgrade) wurden durch die Anwendung von „Lösungsmittel-Engineering“^[7,31,49] erhalten. Bei diesen Techniken geht man so vor, dass man die Kristallisation optimiert, indem man die relativen Flüchtigkeiten und Bindungsfähigkeiten verschiedener Lösungsmittel und Ausgangsstoffe nutzt. Dies scheint ein vielversprechender Weg zu sein, um kristalline Film von hoher Qualität zu produzieren.

Die Gegenwart von Chlorid in gemischten Halogenid-Perowskitfilmen, die aus MAI/ PbCl_2 -Ausgangsstoffen gebildet wurden, ist kontrovers diskutiert worden.^[3b,8c] Während es wahrscheinlich ist, dass Chlorid nur in sehr geringen Mengen im Gitter vorkommt (unterhalb der Nachweisgrenze vieler Techniken), wurden doch physikalische Unterschiede zwischen dem Produkt und MAPbI_3 ausgemacht,^[40] die eine gemischte Halogenidformel $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ rechtfertigen (wobei x klein ist und noch zu bestimmen bleibt und ohne Zweifel zwischen unterschiedlichen Herstellungsverfahren variiert). Es zeigt sich, dass das überschüssige CH_3NH_3^+ und die Anwesenheit von Cl^- in erster Linie die Filmbildung unterstützen und planare Filme mit normalerweise besseren Eigenschaften als die reinen Triiodid-Filme liefern. Die vorteilhafte Rolle bei der Filmbildung beschränkt sich nicht auf Chlorid; wir haben gezeigt, dass auch Acetatationen im Ausgangsmaterial zu sehr glatten Filmen von hoher Qualität führen können.^[44] Andere „Zuschauerionen“ führen jedoch möglicherweise zu noch vorteilhafteren Filmbildungen.

Es hat sich gezeigt, dass Perowskite niedrige Potentialbarrieren zwischen den Kristallkörnern aufweisen.^[46] Dennoch lieferten neuere Berichte auch Hinweise, dass eine signifikante Dichte an Ladungsträgerfallen unterhalb des Leitungsbandes existiert, die eine wichtige Rolle in der Ladungsträgerrekombination spielen.^[6b,45,47] Der Ursprung dieser Ladungsträgerfallen ist noch nicht klar, aber sie könnten aus Leerstellen innerhalb oder auf der Oberfläche des Kristalls entstehen. Eine geeignete Oberflächenbehandlung kann diese Stellen passivieren, wenn auch nicht vollständig.^[48] Neben weiteren Optimierungen der Filmmorphologie wird die Minimierung der Ladungsträgerfallen ein Schlüssel für zukünftige Fortschritte in der Solarzellenleistung sein. Nach unserem Verständnis dürften in den nächsten Jahren die zunehmende Vergrößerung der kristallinen Domänengröße und die immer bessere Uniformität der Dünnpfilmbeschichtung die Haupttriebkräfte für einen stetigen Leistungsanstieg der Perowskitsolarzellen darstellen.

Unsere Forschungen werden durch das European Union Seventh Framework Programme [FP7/2007–2013] unter Grant Agreement 604032, das MESO-Projekt und das Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) finanziert.

Wir danken M. Saliba und S. M. Hein für die Anfertigung des Inhaltsverzeichnisbildes und M. Liu für die XRD-Daten.

Eingegangen am 17. Oktober 2014
Online veröffentlicht am 6. Februar 2015
Übersetzt von Maximilian Hörantner, Oxford

- [1] International Energy Agency (IEA) **2014**.
- [2] S. Chu, A. Majumdar, *Nature* **2012**, *488*, 294–303.
- [3] a) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050; b) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, *338*, 643–647; c) H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, *Science* **2014**, *345*, 542–546; d) H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N. G. Park, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 591; e) National Renewable Energy Labs (NREL) Efficiency Chart **2014**, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics* **2014**, *22*, 701–710.
- [5] a) S. De Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, C. Ballif, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1035–1039; b) A. Sadhanala, F. Deschler, T. H. Thomas, S. E. Dutton, K. C. Goedel, F. C. Hanusch, M. L. Lai, U. Steiner, T. Bein, P. Docampo, D. Cahen, R. H. Friend, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2501–2505.
- [6] a) S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, *Science* **2013**, *342*, 341–344; b) G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, *Science* **2013**, *342*, 344–347; c) C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, L. M. Herz, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1584–1589; d) E. Edri, S. Kirmayer, S. Mukhopadhyay, K. Gartsman, G. Hodes, D. Cahen, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3461.
- [7] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 897–903.
- [8] a) H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3623–3630; b) M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 506–514; c) M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 838–842; d) H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. T. W. Wang, K. Wojciechowski, W. Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1511–1515.
- [9] a) G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 982; b) A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel, H. Han, *Science* **2014**, *345*, 295–298; c) F. C. Hanusch, E. Wiesemann, E. Mankel, A. Binek, P. Angloher, C. Fraunhofer, N. Giesbrecht, J. M. Feckl, W. Jaegermann, D. Johrendt, T. Bein, P. Docampo, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2791–2795; d) T. M. Koh, K. Fu, Y. Fang, S. Chen, T. C. Sum, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, P. P. Boix, T. Baikie, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16458–16462; e) J. W. Lee, D. J. Seol, A. N. Cho, N. G. Park, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4991–4998.
- [10] a) N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A. A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3061–3068; b) F. Hao, C. C. Stopoulos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 489–494.
- [11] a) E. Edri, S. Kirmayer, M. Kulbak, G. Hodes, D. Cahen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 429–433; b) E. Edri, S. Kirmayer, D. Cahen, G. Hodes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 897–902.
- [12] a) T. Baikie, Y. N. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. X. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel, T. J. White, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5628–5641; b) T. Ishihara, J. Takahashi, T. Goto, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 11099–11107; c) V. D’Innocenzo, G. Grancini, M. J. Alcocer, A. R. Kandada, S. D. Stranks, M. M. Lee, G. Lanzani, H. J. Snaith, A. Petrozza, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3586.
- [13] a) J. M. Ball, M. M. Lee, A. Hey, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1739–1743; b) J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C. S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. J. Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 486–491; c) J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature* **2013**, *499*, 316–319.
- [14] V. M. Burlakov, G. E. Eperon, H. J. Snaith, S. J. Chapman, A. Goriely, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 091602.
- [15] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 151–157.
- [16] M. Saliba, K. W. Tan, H. Sai, D. T. Moore, T. Scott, W. Zhang, L. A. Estroff, U. Wiesner, H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17171–17177.
- [17] M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature* **2013**, *501*, 395–398.
- [18] M. Era, T. Hattori, T. Taira, T. Tsutsui, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 8–10.
- [19] Z. G. Xiao, C. Bi, Y. C. Shao, Q. F. Dong, Q. Wang, Y. B. Yuan, C. G. Wang, Y. L. Gao, J. S. Huang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2619–2623.
- [20] H. Tian, B. Xu, H. Chen, E. M. Johansson, G. Boschloo, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2150–2153.
- [21] A. T. Barrows, A. J. Pearson, C. K. Kwak, A. D. F. Dunbar, A. R. Buckley, D. G. Lidzey, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2944–2950.
- [22] K. Liang, D. B. Mitzi, M. T. Prikas, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 403–411.
- [23] J. Burschka, PhD Thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, **2013**.
- [24] D. Liu, T. L. Kelly, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 133–138.
- [25] P. Docampo, F. C. Hanusch, S. D. Stranks, M. Döblinger, J. M. Feckl, M. Ehrensperger, N. K. Minar, M. B. Johnston, H. J. Snaith, T. Bein, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400355.
- [26] Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Peng, L. Han, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2934.
- [27] C. W. Chen, H. W. Kang, S. Y. Hsiao, P. F. Yang, K. M. Chiang, H. W. Lin, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6647–6652.
- [28] J. H. Im, I. H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, N. G. Park, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 927–932.
- [29] P. W. Liang, C. Y. Liao, C. C. Chueh, F. Zuo, S. T. Williams, X. K. Xin, J. Lin, A. K. Jen, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3748–3754.
- [30] S. T. Williams, F. Zuo, C. C. Chueh, C. Y. Liao, P. W. Liang, A. K. Jen, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10640–10654.
- [31] M. Xiao, F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. Gray-Weale, U. Bach, Y. B. Cheng, L. Spiccia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9898–9903; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10056–10061.
- [32] Z. Xiao, Q. Dong, C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, J. Huang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6503–6509.
- [33] C.-H. Chiang, Z.-L. Tseng, C.-G. Wu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15897–15903.
- [34] J. You, Y. Yang, Z. Hong, T.-B. Song, L. Meng, Y. Liu, C. Jiang, H. Zhou, W.-H. Chang, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 183902.
- [35] K. K. Bass, R. E. McAnally, S. Zhou, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, B. C. Melot, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15819–15822.
- [36] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. I. Seok, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1764–1769.
- [37] S. A. Bretschneider, J. Weickert, J. A. Dorman, L. Schmidt-Mende, *APL Mater.* **2014**, *2*, 040701.
- [38] M. I. Dar, N. Arora, P. Gao, S. Ahmad, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Nano Lett.* **2014**, DOI: 10.1021/nl503279x.

- [39] S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo, G. Calestani, G. Gigli, F. De Angelis, R. Mosca, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4613–4618.
- [40] S. Colella, E. Mosconi, G. Pellegrino, A. Alberti, V. L. P. Guerra, S. Masi, A. Listorti, A. Rizzo, G. G. Condorelli, F. De Angelis, G. Gigli, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3532–3538.
- [41] A. E. Williams, P. J. Holliman, M. J. Carnie, M. L. Davies, D. A. Worsley, T. M. Watson, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19338–19346.
- [42] H. Yu, F. Wang, F. Xie, W. Li, J. Chen, N. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 7102–7710.
- [43] Y. Tidhar, E. Edri, H. Weissman, D. Zohar, G. Hodes, D. Cahen, B. Rybtchinski, S. Kirmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13249–13256.
- [44] W. Zhang, M. Saliba, D. T. Moore, S. Pathak, M. T. Hoerantner, T. Stergiopoulos, S. D. Stranks, G. E. Eperon, J. A. Alexander-Webber, A. Abate, A. Sadhanala, S. Yao, Y. Chen, R. H. Friend, L. A. Estroff, U. Wiesner, H. J. Snaith, *Nat. Commun.* **2015**, DOI: 10.1038/ncomms7142.
- [45] A. Buin, P. Pietsch, J. Xu, O. Voznyy, A. H. Ip, R. Comin, E. H. Sargent, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6281–6286.
- [46] E. Edri, S. Kirmayer, A. Henning, S. Mukhopadhyay, K. Gartman, Y. Rosenwaks, G. Hodes, D. Cahen, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1000–1004.
- [47] a) S. D. Stranks, V. M. Burlakov, T. Leijtens, J. M. Ball, A. Goriely, H. J. Snaith, *Phys. Rev. Applied* **2014**, *2*, 034007; b) T. Leijtens, S. D. Stranks, G. E. Eperon, R. Lindblad, E. M. Johansson, I. J. McPherson, H. Rensmo, J. M. Ball, M. M. Lee, H. J. Snaith, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7147–7155; c) G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Gratzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 476–480; d) J. Kim, S.-H. Lee, J. H. Lee, K.-H. Hong, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1312–1317; e) W.-J. Yin, T. Shi, Y. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 063903.
- [48] a) N. K. Noel, A. Abate, S. D. Stranks, E. S. Parrott, V. M. Burlakov, A. Goriely, H. J. Snaith, *ACS Nano* **2014**, *8*, 9815–9821; b) A. Abate, M. Saliba, D. J. Holliman, S. D. Stranks, K. Wojciechowski, R. Avolio, G. Grancini, A. Petrozza, H. J. Snaith, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3247–3254.
- [49] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Nature* **2015**, DOI: 10.1038/nature14133.