

# Morphologiekontrollierte Synthese von organometallischen Halogenidperowskiten mit inverser Opalstruktur

Kun Chen und Harun Tüysüz\*

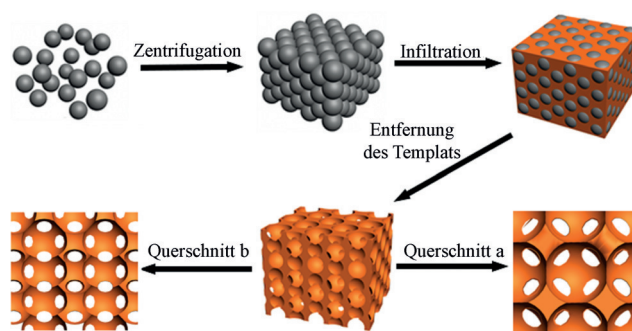
**Abstract:** Die fortschreitende Entwicklung im Gebiet der organometallischen Halogenidperowskite führte zu einer Suche nach Strategien zur Morphologiekontrolle, mit dem Ziel, die Leistung dieser Materialien in photovoltaischen, photonischen und optoelektronischen Anwendungen zu steigern. Die Synthese von organometallischen Halogenidperowskiten mit ausgeprägten hierarchischen Architekturen ist noch immer eine Herausforderung, und ein allgemeines Syntheseprotokoll wurde bislang nicht beschrieben. Hier berichten wir über die milde und skalierbare Synthese von organometallischen Halogenidperowskiten mit inverser Opalstruktur durch Verwendung von Polystyrol-Opalen als harte Template. Unser Protokoll ist flexibel und mit verschiedenen Halogeniden und organischen Ammoniumverbindungen kompatibel. Die Bandlücken der OHP-iOs können leicht angepasst werden, und die Materialien behalten ihre empfindliche Photoleitfähigkeit. Optoelektronische Messungen zeigen, dass die Morphologie einen Einfluss auf die Leitungseigenschaften der organometallischen Halogenidperowskite mit inverser Opalstruktur hat.

Organometallische Halogenidperowskite (OHPs) finden große Beachtung auf dem Gebiet der Photovoltaik.<sup>[1]</sup> Ihr Wirkungsgrad wurde über die letzten Jahre kontinuierlich gesteigert, und mit ihren niedrigen Kosten und der einfachen lösungsmittelbasierten Verarbeitung bieten sie enorme Perspektiven für die Energieerzeugung. Die charakteristischen Eigenschaften der OHPs, z. B. eine modulierbare Bandlücke,<sup>[2]</sup> hohe Fluoreszenzquantenausbeuten,<sup>[3]</sup> lange Ladungsträgerlebensdauern und geringe strahlungslose Rekombinationsraten,<sup>[4]</sup> sind ferner von großem Interesse für Anwendungen in der Optik und der Optoelektronik.<sup>[5]</sup> Untersuchungen der OHP-Eigenschaften zeigten, dass Morphologie und Kristallinität eine zentrale Rolle für die Leistung des Bauelements spielen.<sup>[6]</sup> Zum Beispiel beeinflussen Kristallinität und Korngröße die Ladungsträgermobilität und somit die Leistung von Solarzellen.<sup>[7]</sup> Die Erforschung neuer Morphologien und eines universellen Protokolls für die Struktur- und Morphologiekontrolle sollten daher den Weg zu verbesserten OHPs ebnen und gleichermaßen dazu beitragen, neuartige Anwendungen zu untersuchen. Allerdings ist die Morphologiekontrolle von OHPs äußerst herausfordernd, da die organische Komponente eine geringe Temperaturbeständigkeit,<sup>[8]</sup> eine schnelle Reaktion zwischen Blei(II)-halogenid

und dem Ammoniumsalz<sup>[9]</sup> sowie die Restrukturierung in Gegenwart von Spuren von Wasser<sup>[10]</sup> bedingt. Obwohl einige OHP-Synthesen beschrieben wurden,<sup>[11]</sup> fehlt bislang ein universelles und skalierbares Protokoll für die Synthese von OHPs mit ausgeprägter hierarchischer Architektur.

Inverse Opale, die Replikate von Opalen, bestehen aus einer regelmäßigen Anordnung sphärischer Hohlräume und fester Wände, entsprechend einer gleichmäßigen Abfolge von Bereichen mit hohem und niedrigem Brechungsindex. Inverse Opale können mithilfe fester Template in Form kristalliner Partikel hergestellt werden. Nach Anordnung und Infiltration der Zwischenräume des dreidimensionalen (3D) Templates folgen die Trocknung des Materials und die Entfernung des Templates, um schließlich die inverse Opalstruktur zu erhalten. Die inverse Opalstruktur bietet viele Vorteile für verschiedene Anwendungen. Zum Beispiel bietet die poröse Struktur eine größere Oberfläche als nicht-poröse Strukturen, und die periodische Änderung des Brechungsindex beeinflusst die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen innerhalb des Materials, was in einer photonischen Bandlücke, hervorgerufen durch Bragg-Reflexionen, resultiert.<sup>[12]</sup> Auf diese Weise erhöht die inverse Opalstruktur nicht nur die Dichte an aktiven Zentren und vergrößert die optische Weglänge, sondern sie verstärkt auch die Lichtstreuung und Absorption.<sup>[13]</sup> Durch Verwendung inverser Opalstrukturen konnte die Leistung von Solarzellen,<sup>[14]</sup> Photokatalysatoren,<sup>[15]</sup> Sensoren<sup>[16]</sup> und Energiespeichern<sup>[17]</sup> verbessert werden. Die inverse Opalstruktur könnte ebenfalls die Modulationsgeschwindigkeit von Halbleiterlasern<sup>[18]</sup> und die Lichtauskopplung von organischen Leuchtdioden (OLEDs) verbessern.<sup>[19]</sup> Die Herstellung von OHPs mit inverser Opalstruktur könnte zu verbesserten Solarzellen, Lasern und OLEDs führen.

Hier berichten wir über ein Protokoll zur Herstellung von OHPs mit inverser Opalstruktur (OHP-iOs) durch Templatierung mit kolloidalen Kristallen (Schema 1). Die experi-



Schema 1. Synthese von OHPs mit inverser Opalstruktur.

[\*] Dr. K. Chen, Dr. H. Tüysüz  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
E-Mail: tueysuez@kofo.mpg.de

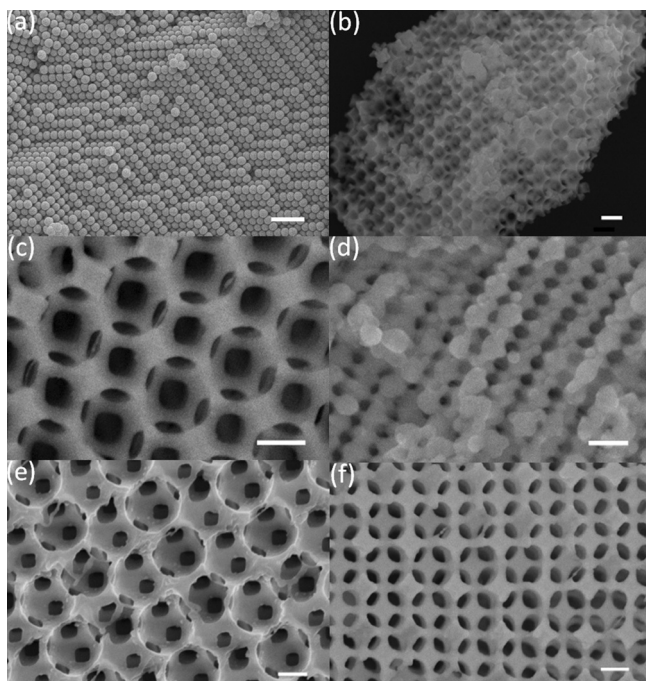
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506367> zu finden.

mentellen Details sind in den Hintergrundinformationen (SI) zu finden. Zunächst wurden Polystyrol(PS)-Mikrosphären zentrifugiert, um das künstliche Opal-Templat herzustellen. Nach dem Trocknen wurde das Templat in eine Lösung von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  und  $\text{PbBr}_2$  in Dimethylsulfoxid (DMSO) im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 eingetaucht. Das DMSO wurde im Vakuum entfernt, und die hellorangene Verfärbung zeigte die Bildung von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  an. Schließlich wurde das Polystyrol durch Toluol selektiv entfernt und der Perowskit durch Zentrifugation erhalten. Die Methode ist sehr flexibel und kann auf andere Perowskite mit inverser Opalstruktur angewendet werden. Zum Beispiel kann das Methylammonium-Kation (MA) gegen Formamidin (FA) oder Caesium (Cs) und das Bromid-Anion gegen andere Halogenid-Anionen und Mischungen davon ausgetauscht werden. Das Protokoll ermöglicht somit eine einfache Modulation der Bandlücke. Die OHP-iOs zeigen eine sensitive und stabile Photoantwort, was mögliche Anwendungen in der Photovoltaik und optoelektronischen Bauelementen demonstriert.

Die Anordnung der kolloidalen Polystyrolpartikel und Bildung des künstlichen Opal-Templats wurden durch Zentrifugation ausgeführt.<sup>[20]</sup> Es wurden PS-Mikrosphären mit unterschiedlichen Durchmessern (515, 375 und 125 nm) verwendet. Wie in Abbildung 1 a (sowie in Abbildung S1 in den SI mit kleinerer Vergrößerung und somit größerer beobachtbarer Fläche) zu sehen ist, zeigen Rasterelektronenmikroskopie(REM)-Aufnahmen dreidimensional angeordnete

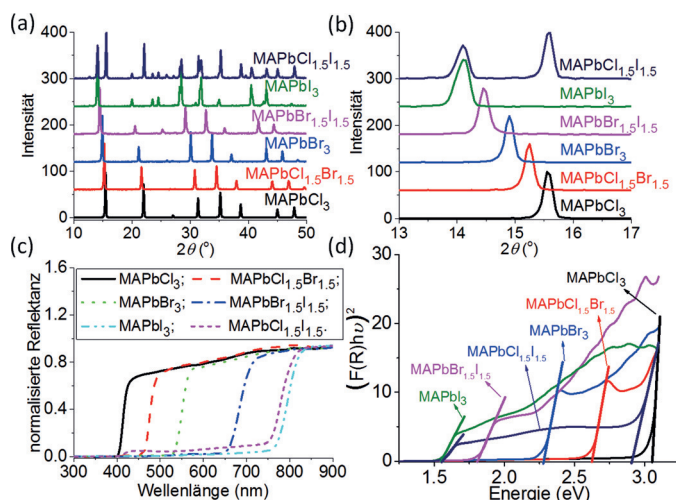
Polystyrol-Sphären mit Facetten einer kubisch-flächenzentrierten Struktur.<sup>[21]</sup> Für den Infiltrationsprozess wurde DMSO wegen dessen Inkompatibilität mit Polystyrol und der guten Kompatibilität mit dem Halogenidperowskit bei niedrigen Temperaturen ausgewählt. Da DMSO bei hohen Temperaturen Polystyrol lösen und so das Templat zerstören kann, wurde DMSO unter Vakuum bei 60 °C über 3 h entfernt, um den kristallisierten OHP zu erhalten. Während das DMSO entfernt wurde, wurde eine Farbänderung von weiß nach hell-orange beobachtet, was die Bildung des OHP anzeigt. Nach der Entfernung des Templats wurde der Perowskit als Replikat mit inverser Opalstruktur erhalten (Abbildung 1 b–d). Die Querschnittsbilder belegen die topologische Verbindung der inneren Hohlräume (Abbildung 1 e,f). Die Beschaffenheit des künstlichen Templats hat einen direkten Einfluss auf die Morphologie. Wird der Durchmesser der Mikrosphären auf 375 nm verringert, verringern sich ebenfalls die Größe der Hohlräume und die Stärke der Wände. Um den Templatierungsprozess zu optimieren, wurden für die Infiltration verschiedene Precursor-Konzentrationen (0.5, 0.9, 1.4 und 1.8 M) in DMSO untersucht. Eine inverse Opalstruktur konnte bei einer geringen Konzentration von 0.5 M nicht erhalten werden. Höhere Konzentrationen von 1.4 und 1.9 M führten zur vermehrten Bildung von nicht-strukturiertem Feststoff. Die beste inverse Opalstruktur wurde mit einer Lösung aus 0.9 M  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{MABr}$  (Abbildung S3) erhalten. Der Templatierungsprozess mit kolloidalen Kristallen zur Erzeugung der Perowskitstruktur hat schnelle Infiltrations- und Kristallisationsschritte, welche vermutlich zu polykristallinen Strukturen führen, da die Bildung von einkristallinen Materialien viel mehr Trocknungszeit benötigt.<sup>[22]</sup> Um die Polykristallinität der Materialien zu überprüfen, wurden die Proben weiterhin mit TEM untersucht, und die gut geordnete inverse Opalstruktur ist bei niedrigen Vergrößerungen zu beobachten (Abbildung S4). Höhere Vergrößerungen verursachten Schäden durch den Elektronenstrahl, wodurch die inverse Opalstruktur teilweise zerstört wurde. Die 3D-poröse Struktur hat zur Folge, dass der Perowskit bei höheren Spannungen empfindlich gegenüber Zersetzung wird. Energiedispersive Röntgen(EDX)-Spektren bestätigen die 1:3-Stöchiometrie von Blei und Bromid (Abbildung S5). Im Vergleich mit dem Volumenmaterial zeigt  $\text{MAPbBr}_3$  mit inverser Opalstruktur eine um 0.1 eV größere Bandlücke, was auf die wohlbekannte Limitierung der 3D-Länge zurückzuführen ist (Abbildung S6).<sup>[23]</sup>

Die Bandlücke der Halogenidperowskite, eine wesentliche Materialeigenschaft für die Nutzung von OHPs als Lichtabsorber und emittierende Materialien, kann durch Einstellung der Halogenidzusammensetzung auf einfache Weise verändert werden. Um die Kompatibilität der Bandlückenveränderung mit unserer Methode zu testen, wurden Perowskitmaterialien mit einem Halogenid oder mit verschiedenen Halogenidmischungen hergestellt. Da Bleiodid einen stabilen Komplex mit DMSO bilden kann, musste der Perowskit mit Iodid-Zusammensetzung bei 100 °C erhitzt werden, um ein kristallines Material zu erhalten. Typische REM-Aufnahmen beweisen die Möglichkeit zur Herstellung von OHP-iOs mit anderen Halogeniden und Halogenidzusammensetzungen (Abbildungen S7 und S8). EDX-Spektren



**Abbildung 1.** a) REM-Aufnahme des künstlichen Opal-Templats aus Polystyrol (515 nm). Maßstabsbalken: 2 µm. b–d) HR-REM-Aufnahmen von  $\text{MAPbBr}_3$  mit inverser Opalstruktur mit 515 (b), 375 (c) und 125 nm (d) großen PS-Mikrosphären als Template. Maßstabsbalken: 400 nm, 200 nm und 100 nm in (b), (c) bzw. d). e, f) HR-Querschnittsaufnahmen von  $\text{MAPbBr}_3$  mit inverser Opalstruktur mit 515 (e) und 375 nm (f) großen PS-Mikrosphären. Maßstabsbalken: 200 nm in (e) und (f).

bestätigen die Zusammensetzung von OHPs aus verschiedenen Halogeniden (Abbildung S9). Pulver-Röntgenbeugung (XRD) bestätigte die kubische Phase von MAPbCl<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub> und MAPbBr<sub>1.5</sub>I<sub>1.5</sub>. MAPbI<sub>3</sub> wies eine Mischung von kubischer und tetragonaler Phase auf. Im Falle von MAPbBr<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub> und MAPbBr<sub>1.5</sub>I<sub>1.5</sub> befanden sich die Beugungsmaxima in der Mitte zwischen den beiden Endgliedern, MAPbCl<sub>3</sub> und MAPbBr<sub>3</sub> bzw. MAPbI<sub>3</sub> und MAPbBr<sub>3</sub>, was auf die Bildung einer festen Lösung hindeutet. Jedoch zeigen die Beugungsmaxima von MAPbI<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub> eine Überlagerung der Diffraktogramme von MAPbCl<sub>3</sub> und MAPbI<sub>3</sub>, was auf eine Mischung beider Phasen anstatt die Bildung einer festen Lösung hindeutet. Um die Koexistenz verschiedener Phasen weiterhin zu bestätigen, wurden OHP-iOs mit unterschiedlichen Cl/I-Verhältnissen synthetisiert. Die XRD-Muster zeigen, dass die Intensitäten derselben Gitterebenen vom Cl/I-Verhältnis abhängig sind (Abbildung S10). Erklärt werden kann diese Beobachtung durch die instabile Struktur, die entsteht, wenn Chlorid das äquatoriale Iodid im PbI<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Block ersetzt.<sup>[24]</sup> Diffuse Reflexionsspektren bestätigen die Befunde der XRD-Messungen. Das Spektrum von MAPbI<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub> zeigt zwei Plateaus in der Nähe der MAPbCl<sub>3</sub>- und MAPbI<sub>3</sub>-Plateaus, was die Mischung beider Phasen bestätigt (Abbildung 2c). Die mithilfe der Kubelka-Munk-Gleichung ermittelten Bandlücken zeigen, dass MAPbBr<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub> und MAPbBr<sub>1.5</sub>I<sub>1.5</sub> Bandlücken zwischen denen der einzelnen Spezies aufweisen. Dies belegt, dass unser Protokoll zur Morphologiekontrolle mit der einfachen Einstellbarkeit der Bandlücke von OHPs kompatibel ist (Abbildung 2d).



**Abbildung 2.** a) XRD-Diffraktogramme der OHP-iOs mit unterschiedlichen Halogenidzusammensetzungen. b) Vergrößerte XRD-Diffraktogramme zwischen 13° und 17°. c) Diffuse Reflexionsspektren und Tauc-Plots der OHP-iOs mit unterschiedlichen Halogenidzusammensetzungen.

Um den universellen Charakter des Syntheseprotokolls zu demonstrieren, wurden weitere OHP-iOs synthetisiert. Formamidin-Perowskite weisen eine hohe thermische Beständigkeit auf und haben eine optimale Bandlücke für Single-Junction-Solarzellen.<sup>[8]</sup> Caesium-Perowskite haben sich aufgrund ihrer hohen Quantenausbeuten und breiten

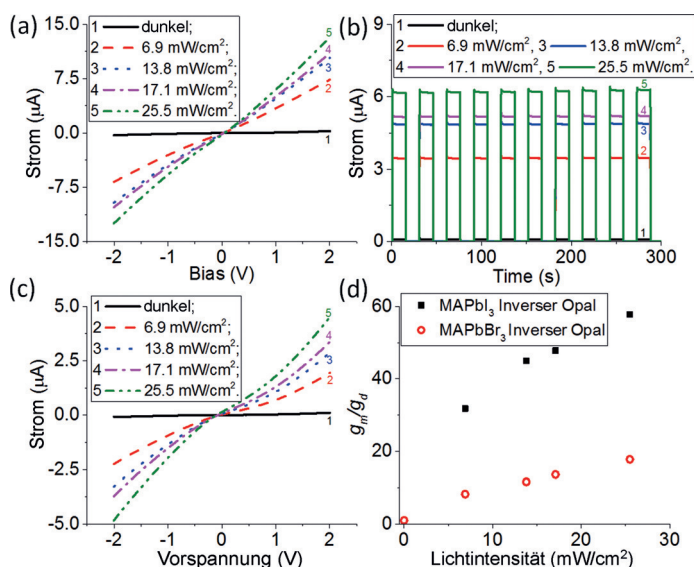
Farbspektren als geeignete optoelektronische Materialien erwiesen.<sup>[25]</sup> REM-Aufnahmen und EDX-Spektren belegen, dass unser Protokoll auch für die Synthese von OHP-iOs mit Formamidin oder Caesium anstelle von Methylammonium geeignet ist (Abbildung S9 und S11). Die XRD-Muster bestätigten die kubische Phase von FAPbBr<sub>3</sub> und die orthorhombische Phase von CsPbI<sub>3</sub> (Abbildung S12).<sup>[26]</sup> Die Bandlücke von FAPbBr<sub>3</sub> ist kleiner als die von MAPbBr<sub>3</sub>, da Formamidin größer als Methylammonium ist (Abbildung S13). Die gelbe Farbe von CsPbI<sub>3</sub> bestätigte ebenfalls das Vorhandensein der orthorhombischen Phase.<sup>[27]</sup> Ferner setzt die Absorption im Tauc-Plot bei 1.7 eV ein, was mit den bekannten Werten gut übereinstimmt.<sup>[26]</sup>

Eines der Probleme von OHP-Materialien ist ihre Instabilität. Daher haben wir die Stabilität der OHP-iOs untersucht. Nach der Präparation wurden die Proben über einen Monat in abgedeckten Glasfläschchen bei Raumtemperatur unter Umgebungsbedingungen aufbewahrt und anschließend mit verschiedenen Methoden analysiert. Die REM-Aufnahmen und die diffusen Reflexionsspektren der MAPbBr<sub>3</sub>-Probe zeigen keine signifikante Änderung der Morphologie oder der Absorptionseigenschaften. Allerdings waren die Intensitätsverhältnisse des XRD-Diffraktogramms nach der Lagerung verändert (Abbildungen S15 und S16). Bei der MAPbI<sub>3</sub>-Probe wurde eine stärkere Veränderung der Morphologie, des Reflexionsspektrums und des XRD-Diffraktogramms beobachtet (Abbildungen S17 und S18). Unsere Befunde stimmen mit bekannten Beobachtungen überein, nach denen OHPs mit hohem Bromidanteil sowohl unter Umgebungsbedingungen als auch unter Feuchtigkeit stabiler als die Iodid-Verbindungen sind.<sup>[28]</sup> Über einen längeren Zeitraum sollten die Proben trocken und unter inerter Atmosphäre aufbewahrt werden. Die unterschiedliche Stabilität von MAPbBr<sub>3</sub> und MAPbI<sub>3</sub> ist durch unterschiedliche Bindungsstärken und Kristallgitter bedingt.<sup>[29]</sup>

Photoleitfähigkeit ist eine der wichtigsten Eigenschaften von OHP-Materialien für deren Anwendung in Solarzellen, Lasern, Leuchtdioden, Photodetektoren und anderen optoelektronischen Bauelementen. Daher wurde die optoelektronische Leistung der MAPbBr<sub>3</sub>- und MAPbI<sub>3</sub>-OHP-iOs untersucht. Unter Beleuchtung mit einem Sonnensimulator zeigte MAPbI<sub>3</sub> eine lineare Abhängigkeit im Bereich von –2 bis 2 V. Eine deutliche Verstärkung des Stroms mit der Lichtintensität wurde beobachtet (Abbildung 3a).

Die Steigung der I-V-Kurve repräsentiert den Gegenwirkleitwert ( $g_m$ ) der OHP-Schicht.<sup>[30]</sup> Die Verhältnisse der Gegenwirkleitwerte bei unterschiedlichen Lichtintensitäten (25.5, 17.1, 13.8 und 6.9 mW cm<sup>-2</sup>) und dem Gegenwirkleitwert bei Dunkelheit von MAPbI<sub>3</sub> waren 57.8, 47.8, 45.0 und 31.8. Die I-V-Kurven von MAPbBr<sub>3</sub> zeigen ebenfalls eine lineare Abhängigkeit (Abbildung S19). Die Verhältnisse der Gegenwirkleitwerte von MAPbBr<sub>3</sub> waren 17.8, 13.6, 11.2 und 4.2, was eine im Vergleich zu MAPbI<sub>3</sub> geringere Lichtsensitivität anzeigt (Abbildung 3d). Sowohl MAPbBr<sub>3</sub> als auch MAPbI<sub>3</sub> erzeugten stabile Photoströme unter Lichteinstrahlung (Abbildung 3b und S19b). Bei 50-maliger Wiederholung der Zyklen erwiesen sich die Photoströme als ausgezeichnet reproduzierbar (Abbildung S20). Selbst wenn die Zeit auf 3 Stunden erhöht wurde, blieben die Photoströme beider





**Abbildung 3.** a) Typische I-V-Kurven und b) Photoströme von MAPbI<sub>3</sub> mit inverser Opalstruktur bei unterschiedlichen Lichtintensitäten und einer Spannung von 1 V. c) Typische I-V-Kurven des zerstörten inversen Opals und d) Verhältnisse der Gegenwertwerte ( $g_m/g_d$ ) gegen die Lichtintensität.  $g_m$ : Gegenwertwert bei der Lichtintensität  $m$ ;  $g_d$ : Gegenwertwert bei Dunkelheit.

OHPs stabil (Abbildung S21), was die gute Photostabilität der OHP-iOs zeigt. Um den Effekt der Morphologie auf die optoelektronischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden die MAPbBr<sub>3</sub>- und MAPbI<sub>3</sub>-Proben gepresst, um die 3D-geordnete poröse Struktur zu zerstören (Abbildung S22). Die I-V-Kurven der gepressten Proben zeigen eine nicht-lineare Abhängigkeit (Abbildung 3c und S23). Beim Volumenmaterial ist das nicht-lineare Verhalten noch ausgeprägter (Abbildung S24). OHPs besitzen gemischte ionische und elektronische Leitungseigenschaften. OHP-iOs sind durch elektronische Leitfähigkeit gekennzeichnet, während die zerstörte Probe und das nicht-poröse Material, aufgrund von Halogenid-Fehlstellen, hauptsächlich ionische Leitfähigkeit aufweisen. Dieser Unterschied ist auf die Morphologie zurückzuführen. Vorherige Studien zeigten, dass die Inkorporation von Sauerstoff in die Halogenid-Fehlstellen zu einem Ohmschen Verhalten der OHP führte.<sup>[31]</sup> Aufgrund der größeren Oberfläche der OHP-iOs kann Sauerstoff effizienter in das Material eingebaut werden, was die dominante elektronische Leitfähigkeit hervorruft.

Zusammenfassend wurde ein einfaches Protokoll für die Templatsynthese von organometallischen Halogenid-perowskiten mit inverser Opalstruktur vorgestellt. Unser Protokoll führte zu einer Serie von OHP-Zusammensetzungen und erfüllt die Voraussetzungen für eine skalierbare Herstellung (Abbildung S25). Über die Kontrolle der Polystyrol-Templatstruktur kann das Verfahren prinzipiell auch auf andere Morphologien angewendet werden. Die Bandlücken der OHP-iOs können leicht angepasst werden, und die Materialien behalten ihre empfindliche Photoleitfähigkeit. Durch die Zusammenführung der Vorteile von OHPs und inversen Opalen bieten die neuen OHP-iOs attraktive Perspektiven für die heterogene Photokatalyse und Perowskit-

Solarzellen. Die Konstruktion von Bauelementen für Perowskit-Solarzellen ist im Gange.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und dem Exzellenzcluster RESOLV (EXC 1069), finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), unterstützt. Wir danken unserer Mikroskopieabteilung für REM-Aufnahmen und Prof. Candace K. Chan (Arizona State University) für Diskussionen.

**Stichwörter:** Inverse Opale · Morphologiekontrolle · Organometallische Halogenidperowskite · Photoleitfähigkeit · Templatsynthese

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13806–13810  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14011–14015

- [1] a) P. Gao, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2448–2463; b) M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 506–514; c) H. S. Jung, N. G. Park, *Small* **2015**, *11*, 10–25.
- [2] H. Zhu, Y. Fu, F. Meng, X. Wu, Z. Gong, Q. Ding, M. V. Gustafsson, M. T. Trinh, S. Jin, X. Y. Zhu, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 636–642.
- [3] F. Deschler, M. Price, S. Pathak, L. E. Klintberg, D.-D. Jarausch, R. Higler, S. Hüttner, T. Leijtens, S. D. Stranks, H. J. Snaith, M. Atatüre, R. T. Phillips, R. H. Friend, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1421–1426.
- [4] a) 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; b) S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, *Science* **2013**, *342*, 341–344; c) G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, *Science* **2013**, *342*, 344–347.
- [5] a) Q. Zhang, S. T. Ha, X. Liu, T. C. Sum, Q. Xiong, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5995–6001; b) Z. K. Tan, R. S. Moggaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, D. Credgington, F. Hanusch, T. Bein, H. J. Snaith, R. H. Friend, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 687–692; c) G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 476–480.
- [6] a) D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P. A. Dowben, O. F. Mohammed, E. H. Sargent, O. M. Bakr, *Science* **2015**, *347*, 519–522; b) W. Nie, H. Tsai, R. Asadpour, J.-C. Blancon, A. J. Neukirch, G. Gupta, J. J. Crochet, M. Chhowalla, S. Tretiak, M. A. Alam, H.-L. Wang, A. D. Mohite, *Science* **2015**, *347*, 522–525.
- [7] J. H. Im, I. H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, N. G. Park, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 927–932.
- [8] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 982–988.
- [9] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 897–903.
- [10] J. A. Christians, P. A. M. Herrera, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1530–1538.
- [11] a) T. Kollek, D. Gruber, J. Gehring, E. Zimmermann, L. Schmidt-Mende, S. Polarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1341–1346; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1357–1362; b) S. Zhuo, J.

- Zhang, Y. Shi, Y. Huang, B. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5693–5696; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5785–5788; c) L. C. Schmidt, A. Pertegás, S. González-Carrero, O. Malinkiewicz, S. Agouram, G. M. Espallargas, H. J. Bolink, R. E. Galian, J. Pérez-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 850–853.
- [12] a) A. Stein, B. E. Wilson, S. G. Rudisill, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2763–2803; b) F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6212–6233; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6328–6351.
- [13] S. Guldin, S. Huttner, M. Kolle, M. E. Welland, P. Müller-Buschbaum, R. H. Friend, U. Steiner, N. Tetreault, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2303–2309.
- [14] P. Labouchere, A. K. Chandiran, T. Moehl, H. Harms, S. Chavhan, R. Tena-Zaera, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, N. Tetreault, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400217.
- [15] C. T. Dinh, H. Yen, F. Kleitz, T. O. Do, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6618–6623; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6736–6741.
- [16] J. Cui, W. Zhu, N. Gao, J. Li, H. Yang, Y. Jiang, P. Seidel, B. J. Ravoo, G. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3844–3848; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3923–3927.
- [17] J.-H. Kim, J.-H. Kim, K.-H. Choi, H. K. Yu, J. H. Kim, J. S. Lee, S.-Y. Lee, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4438–4448.
- [18] H. Altug, D. Englund, J. Vuckovic, *Nat. Phys.* **2006**, *2*, 484–488.
- [19] Y. Sun, S. R. Forrest, *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 483–487.
- [20] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538–540.
- [21] C. López, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1679–1704.
- [22] Y. Fu, F. Meng, M. B. Rowley, B. J. Thompson, M. J. Shearer, D. Ma, R. J. Hamers, J. C. Wright, S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5810–5818.
- [23] I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M. D. McGehee, H. I. Karunadasa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11232–11235; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11414–11417.
- [24] E. Mosconi, A. Amat, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, F. De Angelis, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13902–13913.
- [25] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3692–3696.
- [26] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9019–9038.
- [27] D. M. Trots, S. V. Myagkota, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 2520–2526.
- [28] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. I. Seok, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1764–1769.
- [29] R. K. Misra, S. Aharon, B. Li, D. Mogilyansky, I. Visoly-Fisher, L. Etgar, E. A. Katz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 326–330.
- [30] P. Feng, I. Monch, G. Huang, S. Harazim, E. J. Smith, Y. Mei, O. G. Schmidt, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3667–3671.
- [31] T. Y. Yang, G. Gregori, N. Pellet, M. Grätzel, J. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7905–7910; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8016–8021.

Eingegangen am 10. Juli 2015,  
veränderte Fassung am 31. Juli 2015  
Online veröffentlicht am 17. September 2015