

페로브스카이트 태양전지 연구 동향



임상혁
경희대학교
화학공학과
부교수

요약

본고에서는 최근 차세대 태양광 발전소자로 주목받고 있는 페로브스카이트 태양전지의 연구 동향에 대해서 소개 하고자 한다.

서론

태양에너지는 인류가 사용할 수 있는 에너지원 중에서 가장 풍부한 무공해 청정에너지 원이다. 현재까지 인류는 주로 화석에너지에 의존하여 에너지를 생산해 오고 있으며, 현대 사회에서 가장 안전하고 편리한 에너지의 형태로는 전기에너지를 사용하고 있다. 전기에너지는 화력발전, 수력발전, 원자력발전등을 통하여 생산되고 있으며, 화학에너지, 위치에너지, 열에너지 등의 다른 형태의 에너지를 전기에너지의 형태로 변환하여 수요처로 공급하고 있다. 이러한 관점에서 볼 때, 태양전지는 태양광 에너지를 활용하여 직접 전기에너지를 생산하는 소자로 효율성이 높은 소자로 할 수 있다. 이러한 장점에도 불구하고, 현재 태양전지의 발전단가는 기존의 화석연료, 원자력, 수력등 기존의 전기에너지를 생산하는 발전단가 보다 높은 발전단가를 가져, 현재까지 전기에너지를 생산하는 주요 발전원으로 사용되고 있지 못한 실정이다 (그림 1 참고).

따라서, 보편적인 에너지원으로 태양전지가 사용되기 위해서는, 태양전지에 대한 연구의 궁극적인 목표는 기존의 화석연료 수준의 발전단가를 가지는 태양전지를 개발하는 것이라 할 수 있다.

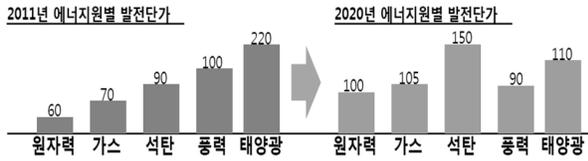


그림 1. 에너지원별 예상 발전단가

현재 태양전지 시장의 대부분을 차지하고 있는 결정질 실리콘 태양전지의 경우, ~25% 정도의 높은 효율과 장기 안정성을 가지나 고순도의 실리콘을 생산하기 위한 고가의 공정이 필요하여 추가적인 발전단가의 인하가 어려운 실정이다. 따라서, 추가적인 발전단가의 인하를 위해 유기 태양전지, 화합물박막태양전지, 양자점 태양전지, 염료감응태양전지 및 페로브스카이트 태양전지와 같은 차세대 태양전지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 유기태양전지의 경우, 슬롯다이, 스프레이, 롤투롤과 같은 저가의 용액공정을 이용하여 대량생산이 가능하여 저가격화가 용이하고 유기물 자체의 높은 유연성과 색순도가 우수하여 맑은 느낌의 색상 구현이 가능하여 건물일체형 창호시스템과 같은 분야에 적용이 가능한 장점을 가지나 무기물 대

비 낮은 내구성과 낮은 효율이 단점이다. 화합물박막태양전지의 경우 동시증발법과 같은 진공공정을 이용하는 경우 ~21% 정도의 높은 효율을 가지나 고가의 진공공정으로 인한 발전단가의 추가적인 인하가 어려운 단점이 있다. 최근 용액공정을 이용한 CIGS(e), CZTS와 같은 화합물박막태양전지의 연구가 활발히 진행되고 있으나, 아직까지 13% 미만의 효율이 보고되고 있으며, 진공공정 대비 치밀 박막 형성이 어려워 추가적인 연구개발이 필요한 실정이다. 양자점 태양전지의 경우 이론적인 발전효율이 단일접합 태양전지의 열역학적인 이론효율인 ~33% 보다 높은 ~45%의 이론적인 효율이 가능한 것으로 알려져 최근 많은 연구가 이루어지고 있으나, 태양광을 모두 흡수하기 위해서는 통상적으로 3~5nm 정도의 크기를 가지는 양자점이 30층 내지 100층 정도로 다층박막형태로 형성되어야 한다. 이러한 경우, 양자점간의 많은 표면 트랩이 생성되게 되고, 이는 높은 개방전압 및 고효율의 태양전지의 개발에 걸림돌이 된다. 양자점 태양전지는 유기태양전지와 동일한 저온 용액공정을 이용하여 태양전지를 제작할 수

<유기태양전지>

p-n junction

유연성, 비진공 용액공정, 장기 내구성 및 추가 효율 향상 연구필요

<Expected lim. η <15%>

Kotlarski et al, APL 98, 053301 (2011)

<박막 및 양자점>

진공 공정: dense structure
비진공 공정: surface traps

저온용액 공정
: Multiply layered QDs
: Surface traps

→ Lower Voc

<감응형 및 페로브스카이트>

저순도 물질 사용 가능
저가격 비진공 공정
고효율 가능

저온 용액공정
높은 개방전압, 고효율 가능

수분 취약성, 장기내구성 검증 필요
박막결정화 공정개발 필요

그림 2. 차세대 태양전지의 장단점

있어, 공정한 측면에서 저가격화가 가능하고 효율측면에서 고효율화가 가능한 잠재성이 있어 활발한 연구가 필요한 상황이다. 염료감응태양 전지의 경우, 기존의 유기, 박막 및 양자점 태양전지와 달리 n-i-p 구조를 가지는 태양전지로서 감응체에서 생성된 전자-홀쌍이 순간적으로 전자는 전자전달체로, 홀은 홀전도체로 전달되는 원리로 작동하는 특징을 가져 상대적으로 순도가 낮은 소재를 사용하여 고효율을 달성할 수 있는 장점을 가진다. 기존의 액체 전해질 기반의 염료감응태양전지의 경우, 약 ~13% 정도의 발전효율을 가지나 액체전해질의 누수에 대한 염려와 장기안정성의 개선이 필요하다. 양면이 투명한 샌드위치 구조를 가지는 액체형 염료감응태양전지는 깨끗한 느낌의 색순도를 가져 건물일체형의 창호시스템에 적용이 가능한 장점을 가지나 추가적인 고효율화에 대한 연구개발이 필요하다. 최근 유무기 하이브리드 소재인 페로브스카이트를 이용하는 태양전지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 20% 이상의 발전효율을 가지는 것으로 보고되고 있다. 유무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 유기태양전지 및 양자점 태양전지가 가지는 저온 용액공정을 사용하는 저가 공정을 통해서 제작이 가능하고 높은 개방전압으로 인해 고효율화가 가능한 장점을 가진다. 반면, 수분에 취약하고 연속 광 조사시 장기안정성 및 열안정성이 상대적으로 부족한 내구성에 대한 추가적인 연구가 필요한 상황이다(그림 2 참고).

따라서, 본 고에서는 차세대 태양전지 분야 중, 최근 전세계적으로 주목을 받고 있는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지의 연구개발 동향에 대해서 소개하고자 한다.

본 론

페로브스카이트 물질의 특성

유무기 하이브리드 페로브스카이트 물질은 유기물과 무기물이 교대로 들어가 있는 양자우물 형태의 구조를 가지고 있어, 1990년대 Mitzi 그룹에 의해 발광다이오드(LED)

로 적용하기 위해 개발되었으며, 높은 전하 이동도로 인해 박막트랜지스터(TFT)소자로 주목 받아왔다.^[1-4] 하지만, 태양전지로서의 응용은 Miyasaka^[5] 교수가 염료감응태양전지의 기존 Ru 염료 대신 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr₃) 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃)를 염료로 적용한 액체형 페로브스카이트 감응태양전지를 발표한 이후, 주목을 받기 시작했다. 기본적으로 유무기 하이브리드 페로브스카이트 물질은 온도에 따라서 밴드갭(색상)이 가변적으로 변하는 열변색 소재이고 중심의 옥타헤드론 금속할라이드(MX₆) 음이온과 알킬암모늄/알칼리금속 양이온의 결합으로 구성된 이온결정의 형태를 가져 이온 편극에 의한 매우 큰 유전상수를 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서, 페로브스카이트 소재는 매우 작은 엑시톤 바인딩 에너지를 가져 상온에서 Wannier type의 엑시톤, 즉, 자유전자와 자유홀 또는 매우 약하게 결합된 형태의 전자-홀쌍을 생성하는 것으로 알려져 있다. MAPbI₃페로브스카이트 물질의 경우, 상온에서 엑시톤 바인딩 에너지가 ~30meV 이하의 값을 가지는 것으로 알려져 있어, 상온에서의 열에너지인 kT (k 는 볼츠만 상수, T 는 절대온도)~ 25meV와 유사한 수준의 값을 가져 상온에서 자유전자와 홀을 생성할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 따라서, MAPbI₃와 같은 페로브스카이트 소재에서는 엑시톤을 분리하기 위한 에너지의 손실이 최소화 될 수 있으므로 높은 개방전압이 가능한 장점을 가진다(표 1 참고). MAPbI_{3-x}Cl_x혼합 할라이드 페로브스카이트 물질은 1:3 몰비율의 PbCl₂:MAI를 이용하여 장시간의 열처리를 통하여 생성되는 물질로 알려져 있다. 무기 화학에서는 일반적으로 soft-soft interaction과 hard-hard interaction이 강한 결합을 형성하는 것으로 알려져 있어 soft한 Pb 금속은 soft한 요오드 (I)와 강한 결합을 형성하므로 상대적으로 hard한 염소 (Cl)와는 강한 결합을 형성하지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서, PbCl₂에 있는 Cl의 대부분은 excess한 MAI의 I에 의해 대체되는 것으로 알려져 있다. 기존의 단일성분의 하이브리드 페로브스카이트 물질 대비 복합성분의 혼합 하이브리드 페로브스카이트 물질의 장점은 생성된 전하의 확산거리가 10배 이상

표 1. MAPbBr₃ 및 MAPbI₃ 페로브스카이트 소재의 물리적 특성^[6]

Material	Bohr radius (Å)	Exciton BE (meV)	Dielectric constant	Crystal structure	Temperature (K)	Space group	Lattice parameter (Å)
CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	20	~76	Electronic (4.8) Ionic (25.5)	Cubic	>236,9	Pm3m	a=5,90
				Tetragonal	155,1~236,9	I4/mmm	a=8,32, c=11,83
				Tetragonal	149,5~155,1	P4/mmm	a=5,89, c=5,86
				Orthorhombic	<144,5	Pna2 ₁	a=7,98, b=8,58, c=11,85
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	22	<50	Electronic (6,5) Ionic (28,8)	Cubic	>327,4	Pm3m	a=6,33
				Tetragonal	162,2~327,4	I4/mcm	a=8,86, c=12,66
				Orthorhombic	<162,2	Pna2 ₁	a=8,86, b=8,58, c=12,62

더 크다는 것이다. MAPbI₃의 경우 전하의 확산거리는 ~100nm 정도인데 반해 MAPbI_{3-x}Cl_x의 확산거리는 ~1000nm로 알려져 있다. 따라서, 생성된 전하의 charge collection 효율 및 소재의 두께 편차에 따른 재현성 측면에서 혼합 하이브리드 페로브스카이트 태양전지가 단일성분의 하이브리드 페로브스카이트 태양전지 보다 장점을 가진다고 할 수 있다.

일반적으로 유전상수는 진동수/파장의 함수이고 진동수가 빨라질수록 낮은 유전상수 값을 가진다. 유기 하이브리드 페로브스카이트 물질은 전자의 편극에 의한 광학 영역에서의 유전상수 값은 유기물 대비 ~1.5배 정도로 크게 높지 않은 값을 가지나, 이온 편극 및 배향에 의한 분극 영역에서의 유전상수 값은 ~29 정도로 매우 높은 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 유기 하이브리드 페로브스카이트 물질이 양이온과 음이온으로 구성된 이온결정 형태를 가지는 독특한 성질에서 기인하는 것으로 보인다(그림 3).

일반적인 태양전지의 경우, 광흡수체(도너 또는 p-type 물질)가 태양광을 받으면 가전도대에 있는 전자가 전도대로 전이가 일어나게 되어 전자-홀 쌍을 형성하게 된다. 이때 생성된 전자-홀 쌍은 쿨롱 인력으로 인해 서로 강하게 결합되어 있어 순 전하(net charge)는 0의 값을 가지며 이를 엑시톤이라고 명명한다. 따라서, 생성된 엑시톤은 전기장이 생성되는 태양전지 소재 내부에서 방향성이 없이 랜덤하게 확산이 일어나게 되고, p-n 접합면에 도달한 엑시톤은 엑시톤 바인딩 에너지를 소모하면서 자유전자와 자유 홀로 분리가 일어나게 된다. 자유전자와 자유 홀은 각각 전극으로 이동하게 되어 외부 회로를 따라 전기를 생성

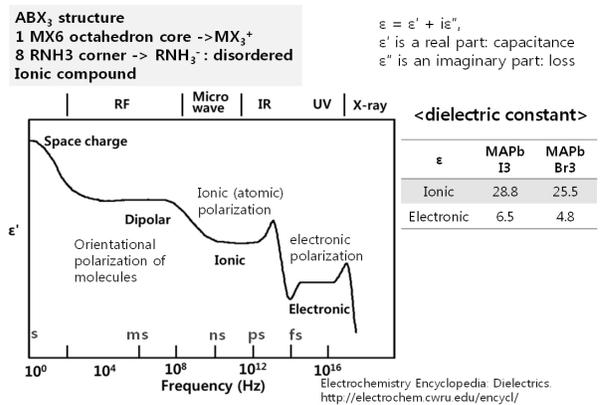


그림 3. 진동수에 따른 유전상수의 변화

하게 된다. 일반적으로 유기태양전지의 경우, 유기물의 낮은 유전상수로 인해 엑시톤을 자유전자로 분리하기 위해 ~10kT(~250meV) 이상의 에너지를 필요로 하므로, ~0.5V 이상의 개방전압 손실을 가져온다. 따라서, 유기태양전지의 이론적인 효율은 15% 이하로 낮은 단점을 가진다. 반면 무기태양전지의 경우, 큰 유전상수로 인해 ~2kT(~50meV) 정도의 엑시톤 분리에너지가 필요로 하므로, ~0.2V 정도의 낮은 개방전압 손실을 가져 고효율의 태양전지 제작이 가능한 특징을 가진다. 유기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지의 경우 높은 유전상수를 가지고 매우 작은 엑시톤 바인딩 에너지를 가지므로, 매우 높은 개방전압을 가지는 태양전지의 제작이 가능하다(그림 4).

따라서, 유기 하이브리드 페로브스카이트 물질은 상온에서 자유전자와 자유 홀을 생성시킬 수 있는 물질이므로 전기장 하에서 전자와 홀이 모두 잘 이동시킬 수 있는 특징을 가질 것으로 기대된다. 그림 5와 같이 bottom gate 형의 박막트랜지스터를 제작하여 전자와 홀의 이동도 거

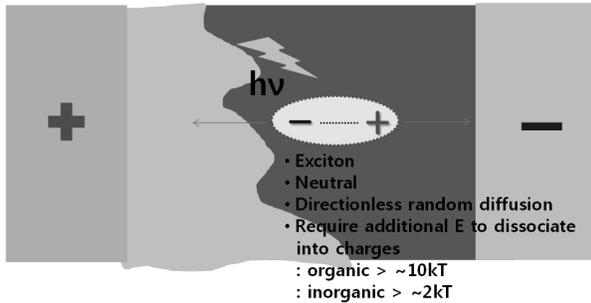
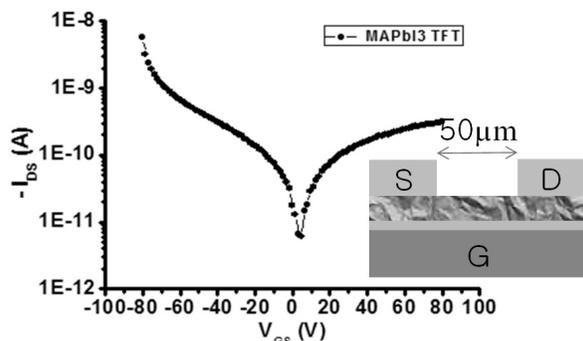


그림 4. 태양전지 소자 내에서 엑시톤의 거동



Nat. Photonics 7, 486 (2013)

그림 5. MAPbI₃ 페로브스카이트 박막트랜지스터 곡선

동을 살펴보면, 예상과 같이 전자와 홀을 모두 잘 이동시키는 ambipolar한 특성을 가진다. 전자와 홀의 이동도는 동일하지 않으나 단일성분의 페로브스카이트 및 복합성분의 혼합 페로브스카이트의 종류에 따라서, 전자 및 홀의 이동도는 차이를 가지는 것으로 알려져 있다(그림 5).

페로브스카이트 태양전지의 종류

유무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 크게 mesoscopic device, planar device, 및 meso-superstructured device로 구분된다. Mesoscopic device는 염료감응형 태양전지 연구를 수행하는 그룹에서 접근한 페로브스카이트 태양전지의 소자 구조로 다공성 이산화티탄을 전자전달체로 사용하고 페로브스카이트 물질을 다공성 내부에 충전한 후, 홀전도체를 덮어 소자를 제작하는 경우이다. 소자의 작동원리는 기존의 염료감응태양전지와 유사하며, 페로브스카이트에서 생성된 전자는 다공성의 이산화티탄 전자전달체로 주입이 일어나고 홀은 홀 전도체로

전달되는 형태로 작동하게 된다. 다공성 전자전달체를 사용하는 감응형 구조에서는 다공성 전자전달체의 표면적 제어가 가능하며, 페로브스카이트에서 생성된 전자와 홀의 플럭스(flux)를 맞추는데 용이한 장점이 있어, 페로브스카이트 태양전지에서 나타나는 문제점인 J-V(전류밀도-전압) 곡선의 히스테리시스를 줄일 수 있는 장점이 있다. 반면, 다공성 전자전달체와 페로브스카이트 계면에서 전자 주입이 일어나므로 개방전압의 손실이 생기는 단점이 있다. Planar device는 가장 간단한 구조를 가지는 페로브스카이트 태양전지 소자 구조로서, bi-layer 타입의 유기태양전지 및 박막태양전지와 유사한 구조를 가진다. 작동원리는 mesoscopic device와 유사하나, 최대 개방전압이 페로브스카이트 내부 및 전자전달체와 페로브스카이트 계면에서 결정되므로 다공성 전자전달체를 사용하는 소자보다 약간 높은 개방전압을 가질 수 있다. 하지만, 페로브스카이트에서 생성된 전자와 홀의 플럭스를 맞추기 위해 표면적을 제어할 수 없으므로, 물질자체의 개질을 통해서만 플럭스를 맞출 수 있어, 기본적으로 mesoscopic device 보다 J-V 히스테리시스 측면에서 불리한 단점이 있다. Meso-superstructured device는 mesoscopic device와 유사한 구조를 가지나, 다공성의 전자전달체 대신 다공성의 절연체를 사용하는 특징을 가진다. 따라서, mesoscopic device의 경우 페로브스카이트에서 생성된 전자가 다공성의 전자전달체로 주입이 일어난 반면, meso-superstructured device에서는 페로브스카이트에서 생성된 전자가 높은 에너지 장벽으로 인해 다공성 절연체로 주입이 일어날 수 없어, 페로브스카이트 자신을 통해서 투명전극까지 이동해야 된다. 따라서, mesoscopic 및 planar device는 전자주입이 일어나는 감응형 태양전지인 반면, meso-superstructured device는 p-n 접합형 태양전지이다. 초기에는 다공성의 scaffold가 중요한 역할을 하는 것처럼 보고 되었지만, 현재 다공성의 절연체층은 페로브스카이트 균일박막을 형성할 수 있으면 필요하지 않는 것으로 알려져 있다(그림 6).

Mesoscopic device는 2009년 Kojima et al.^[5]에 의해

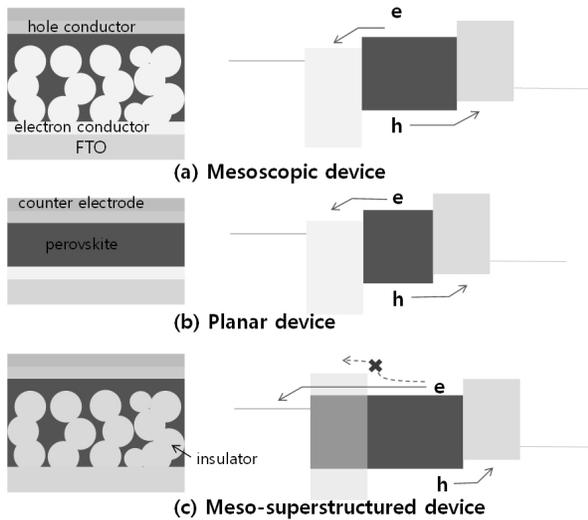


그림 6. 페로브스카이트 태양전지의 종류^[6]

처음으로 ~3.8% 정도의 발전효율을 가지는 다공성 페로브스카이트 감응형 태양전지의 형태로 보고되었고, 액체 전해질에 부식이 되어 내구성이 약한 단점이 있다고 알려졌다. 그 후, 2011년 Park et al.에 의해 액체전해질의 개질과 다공성 이산화티탄 및 페로브스카이트 코팅의 개선을 통해 ~6.5%의 발전효율을 가지는 액체형 페로브스카이트 감응형 태양전지가 보고되었다.^[7] 이후, 액체전해질에 의한 부식 문제를 해결하기 위해, 고체형 염료감응태양전지에 사용하는 spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene)를 액체 전해질 대신 적용할 경우, 페로브스카이트 태양전지의 내구성 및 발전효율이 ~9.7%까지 상승된다고 Park et al.에 의해 보고 되었다.^[8] 비슷한 시기에 Seok et al.은 단분자 형태의 spiro-MeOTAD대신 고분자 형태의 홀전도체를 사용하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였으며, PTAA (poly-triarylamine) 홀전도체를 사용할 경우, ~12.3% 발전효율을 가지는 페로브스카이트 하이브리드 태양전지의 제작이 가능함을 보고하였다.^[9] 그 후 홀전도체의 개질과 Li-TFSI (Li-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)와 tBP (tert-butylpyrrolidine)와 같은 첨가제의 제어를 통해 ~14% 정도의 발전효율을 가지는 mesoscopic 페로브스카이트 태양전지가 개발되었다.^[10-12] Gratzel 그룹에서

two-step 공정을 이용하여 다공성의 이산화티탄 전극위에 균일한 페로브스카이트 박막을 형성하는 공정을 통해 ~15%의 발전효율을 가지는 페로브스카이트 태양전지를 보고하였다.^[13] 이후, Seok et al. 그룹에서 MAPbI₃페로브스카이트와 DMSO/toluene 중간체를 형성하는 non-solvent dripping 공정을 개발하여 균일박막을 형성하는 방법을 통해 ~16.5%의 발전효율을 가지는 페로브스카이트 태양전지를 보고하였고,^[14] 동일 그룹에서 (FAPbI_{0.85})(MAPbBr_{0.15})페로브스카이트를 이용하여 ~18%의 발전효율을 가지는 태양전지를 보고하였고,^[15] 최근 동일 그룹에서 다결정 페로브스카이트 박막의 결정 크기를 성장시킬 수 있는 화학치환법을 이용하여 ~20%의 발전효율을 가지는 페로브스카이트 태양전지를 보고하였다.^[16]

Planar device는 초기에 Snaith 그룹에서 기상증착을 통해 MAPbI_{3-x}Cl_x혼합 페로브스카이트 박막 형성하였고, ~15%의 발전효율이 가능함을 보고하였다.^[17] Burschka et al.^[13]이 two-step 공정을 이용하여 용액공정을 이용하여 페로브스카이트 박막형성이 가능함을 보고한 이후, Liu et al.은 ~15.7%의 발전효율을 가지는 ITO (indium tin oxide)/ZnO/MAPbI₃/spiro-MeOTAD/Ag박막 페로브스카이트 태양전지를 보고하였다.^[18] 최근 two-step 공정의 최적화를 통해 Park et al. 그룹에서 ~17.01%의 발전효율을 가지는 페로브스카이트 태양전지까지 개발이 되었다.^[19] Seo et al.은 one-step 스펀코팅 공정을 이용하여 ~14.1%의 발전효율을 가지는 ITO/PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid))/MAPbI₃/PCBM(phenyl-C61-butylric acidmethyl ester)/LiF/Al을 보고하였고,^[20] Yang et al. 그룹에서 히스테리시스가 심한 ~19.3%의 발전효율을 가지는 MAPbI_{3-x}Cl_x혼합 페로브스카이트 태양전지를 보고하였다.^[21] Im et al.은 용해도 제어를 통해서 one-step 스펀코팅 공정을 이용하여 페로브스카이트 균일박막 형성 공정에 관하여 보고하였고, 히스테리시스가 없는 ~17.2%의 발전효율을 가지는 FTO/TiO₂/MAPbI₃/PTAA/Au태양전지를 보고하였다.^[22] 최근

동일 그룹에서 히스테리시스가 없는 ~18.1%의 발전효율을 가지는 ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PCBM/Au구조의 페로브스카이트 태양전지를 보고하였다.^[23]

Meso-superstructured device는 2012년 Snaithe et al. 그룹에서 ~10.9%의 발전효율을 가지는 FTO/mesoscopic Al₂O₃/MAPbI_{3-x}Cl_x/spiro-MeOTAD/Au구조의 혼합 페로브스카이트 태양전지를 처음 보고한 후, 많은 연구가 진행되지 못했다. 최근 Ball et al.에 의해 ~12.3% 정도의 발전효율을 가지는 태양전지까지 보고되고 있다.^[24]

결론

본고에서는 최근 전세계적으로 주목을 받고 있는 페로브스카이트 태양전지의 연구 동향에 대해서 소개하였다. 페로브스카이트 물질은 높은 흡광계수와 작은 엑시톤 바인딩에너지를 가져 고효율의 박막태양전지로 제작이 가능하며 현재 20% 이상의 발전효율을 가지며 결정질 실리콘 태양전지의 효율과 유사한 수준까지 개발된 것으로 알려지고 있다. 하지만, 페로브스카이트 태양전지가 성공적으로 상업화가 이루어지기 위해서는 수분에 대한 안정성, 연속광 조사시 장기 안정성, 열적 안정성, 비Pb계 신규 물질 개발, 대면적 코팅 공정기술 개발, 모듈화 공정기술 개발 등 산,학,연의 집단연구를 통해 원천소재의 기초기술 개발에서부터, 차별화된 모듈화 공정 기술개발까지 장기간의 집중적인 지원이 필요할 것으로 보인다. 이례적으로 한국이 세계 최고의 기술력 가진 페로브스카이트 태양전지의 성공적인 기술개발을 통해, 앞으로 태양광 발전시장이 더 활성화 되는 날이 오길 기대해 본다.

감사의 글

This study was supported by Basic Science Research Program (No. 2014R1A5A1009799) through the National

Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning.

참고문헌

- [1] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, C. R. Kagan, IBM J. Res. Dev. 2001, 45, 29-45.
- [2] D. B. Mitzi, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001, 1, 1-12.
- [3] D. B. Mitzi, Chem. Mater. 2001, 13, 3283-3298.
- [4] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, A. M. Guloy, Science 1995, 267, 1473-1476.
- [5] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050-6051.
- [6] J. H. Heo, D. H. Song, B. R. Patil, S. H. Im, Israel J. Chem. 2015, DOI: 10.1002/ijch.201500002.
- [7] J. H. Im, C. R. Lee, J. W. Lee, S. W. Park, N.-G. Park, Nanoscale 2011, 3, 4088-4093.
- [8] 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.
- [9] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Madal, C. S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H.-J. Kim, A. Sarkar, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, Nat. Photon. 2013, 7, 486-491.
- [10] J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Choi, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, J. Mater. Chem. A 2013, 1, 11842-11847.
- [11] J. H. Heo, S. H. Im, Phys. Status Solidi RRL, 2014, 8, 816-821.
- [12] N. J. Jeon, J. Lee, J. H. Noh, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 19087-19090.
- [13] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. H. Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Nature, 2013, 499, 316-319.
- [14] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, Nat. Mater. 2014, 13, 897-903.

- 
- [15] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Nature*, 2015, 517, 476–480.
- [16] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Science*, 2015, DOI: 10.1126/science.aaa9272.
- [17] M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature* 2013, 501, 395–398.
- [18] D. Liu, T. L. Kelly, *Nat. Phot.*, 2014, 8, 133–138.
- [19] J.-H. Im, I.-H. Jang, N. Pellet, M. Gr tzel, N.-G. Park, *Nat. Nanotech.* 2014, 9, 927–932.
- [20] J. Seo, S. Park, Y. C. Kim, N. J. Jeon, J. H. Noh, S. C. Yoon, S. I. Seok, *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 2642–2646.
- [21] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. -Z. Song, H. -S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, *Science*, 2014, 345, 542–546.
- [22] J. H. Heo, H. J. Han, D. Kim, T. K. Ahn, S. H. Im, *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 1602–1608.
- [23] J. H. Heo, D. H. Song, H. J. Han, S. Y. Kim, J. H. Kim, D. Kim, H. W. Shin, T. K. Ahn, C. Wolf, T. -W. Lee, S. H. Im, *Adv. Mater.* 2015, DOI:10.1002/adma.201500048.
- [24] J. M. Ball, M. M. Lee, A. Hey, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 1739–1743.