

유 무기 페로브스카이트 태양전지의 열화와 안정성

조경진¹⁾ · 김성탁¹⁾ · 배수현¹⁾ · 정태원¹⁾ · 이상원¹⁾ · 이경동¹⁾ · 이승훈¹⁾ · 권구한³⁾ · 안세원³⁾ · 이현민³⁾ · 고민재²⁾ · 강윤목^{2)*} · 이해석^{1)*} · 김동환¹⁾

¹⁾고려대학교 신소재공학과, 안암로 145, 성북구, 서울특별시, 02841

²⁾고려대학교 그린스쿨대학원 에너지환경정책기술학과, 안암로 145, 성북구, 서울특별시, 02841

³⁾소재기술원 에너지/환경소재팀, LG전자, 바우미로 38, 서초구, 서울특별시, 06763

Degradation and Stability of Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells

Kyungjin Cho¹⁾ · Seongtak Kim¹⁾ · Soohyun Bae¹⁾ · Taewon Chung¹⁾ · Sang-won Lee¹⁾ · Kyung Dong Lee¹⁾ · Seunghun Lee¹⁾ · Guhan Kwon³⁾ · Seh-Won Ahn³⁾ · Heon-Min Lee³⁾ · Min Jae Ko²⁾ · Yoonmook Kang^{2)*} · Hae-seok Lee^{1)*} · Donghwan Kim¹⁾

¹⁾Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 02841, South Korea

²⁾KU-KIST Green School, Graduate School of Energy and Environment, Korea University, 145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02841, Korea

³⁾Energy & Environment Materials & Devices Team, Materials & Devices Advanced Research Institute, LG Electronics, 38 Baumoe-ro, Seocho-gu, Seoul 06763, Korea

ABSTRACT: The power conversion efficiency of perovskite solar cells has remarkably increased from 3.81% to 22.1% in the past 6 years. Perovskite solar cells, which are based on the perovskite crystal structure, are fabricated using organic-inorganic hybrid materials. The advantages of these solar cells are their low cost and simple fabrication procedure. Also, they have a band gap of about 1.6 eV and effectively absorb light in the visible region. For the commercialization of perovskite solar cells in the field of photovoltaics, the issue of their long term stability cannot be overlooked. Although the development of perovskite solar cells is unprecedented, their main drawback is the degradation of the perovskite structure by moisture. This degradation is accelerated by exposure to UV light, temperature, and external bias. This paper reviews the aforesaid reasons for perovskite solar cell degradation. We also discuss the research directions that can lead to the development of perovskite solar cells with high stability.

Key words: Perovskite solar cell, Stability, Degradation, Moisture, UV light, Temperature, Voltage

Nomenclature

J_{sc} : short-circuit current density, mA/cm²

V_{oc} : open-circuit voltage, V

Subscript

LED : light emitting diode
spiro-OMeTAD : 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxy phenylamino)-9,9'-spirobifluorene
PTAA : poly(triarylamine)
DMSO : dimethyl sulfoxide
IEP : intramolecular exchange process
UV-light : ultraviolet-light

FF : fill factor
XRD : X-ray diffraction
IEC : international electrotechnical commission
PTIR : photothermal induced resonance
PEDOT:PSS : poly(3,4-ethylenedioxythio phene)-poly(styrenesulfonate)
Li-TFSI : lithium bis(tri fluoromethane sulfonyl) imide
DFT : density functional theory
4-ABPA : 4-aminobutylphosphonic acid hydrochloride
5-AVA : 5-ammoniumvaleric acid
P3HT/SWNT-PMMA : poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)/single-walled carbon nano tubes -poly(triaryl amine)

*Corresponding author: lhseok@korea.ac.kr, ddang@korea.ac.kr

Received April 23, 2016; Revised May 13, 2016;

Accepted May 20, 2016

© 2016 by Korea Photovoltaic Society

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>)

which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

페로브스카이트 태양전지는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 구조를 형성하는 물질을 광흡수체로 사용하는 태양전지를 말한다. 페로브스카이트 구조는 전형적으로 ABX_3 ($A = CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$, $B = Pb^{2+}$, Sn^{2+} , $X = Cl, Br, I$)로 구성된다¹⁾.

David B. Mitzi는 박막 트랜지스터와 LED같은 반도체 소자에서 페로브스카이트 구조를 최초로 적용하였다²⁾. 페로브스카이트 구조는 2009년 일본의 Tsutomu Miyasaka 연구팀에 의해 태양전지에 처음 적용되었다³⁾. 이후 미국 국립 재생에너지 연구소(NREL)의 효율 차트에 기록된 바에 따르면 페로브스카이트 태양전지는 3.8%의 효율을 시작으로 급속한 발전을 통해 2016년 22.1%의 효율을 달성하였다⁴⁾.

페로브스카이트 태양전지는 주목 받고 있는 차세대 태양전지로서 광흡수체인 페로브스카이트 물질과 전자 전달층, 정공 전달층 그리고 양단의 투명전극과 금속전극으로 구성되어 있다.

페로브스카이트 물질은 가시광선 영역에서 흡광도가 높아 얇은 박막형태로 제조되어도 충분한 전하를 발생시킬 뿐 아니라 흡광계수가 높고 작은 엑시톤 결합에너지를 가져 전자와 정공 발생 시 효과적으로 분리 될 수 있다. 또한 소재가격이 경제적 이고 용액으로 제작 가능하며 공정비용이 낮고 저온공정으로 제조가 가능하다.

이러한 여러 가지 장점을 가지는 페로브스카이트 태양전지가 상용화 되기 위해서는 다른 여타 태양전지가 밟아왔던 것처럼 안정성과 열화에 대해 분석하고 개선하는 것이 꼭 필요하다. 이 논문은 지금까지 페로브스카이트 태양전지의 안정성을 향상시키기 위해 어떤 연구들이 진행 되고 있는지 설명하고자 한다.

초기에는 염료감응태양전지와 동일한 구조를 차용하여 3.8% 효율의 태양전지를 제작하였다. 하지만 이온전달층인 액체 전해질에 의한 안정성 문제가 있었다⁵⁾. 열화현상을 해결하고자 박남규 연구팀은 액체전해질의 대체물질로 고체 상태의 정공 전달 물질인 spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene) 유기체를 도입하여 6.5% 효율을 갖는 태양전지를 보고하였고 더 나아가 최적화하여 9.7% 효율의 태양전지를 발표하였다^{6,7)}. 페로브스카이트 태양전지를 형성하는 물질을 교체하거나 추가시키는 방법도 진행되었다. 2가지의 할로젠 원소가 혼합된 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 페로브스카이트를 이용하여 Henry Snaith 연구팀은 10.9% 효율의 태양전지를 보고하였고 뿐만 아니라 밴드갭이 큰 Al_2O_3 를 사용하여 여기 된 전자가 페로브스카이트를 따라 이동 할 수 있음을 보여 정공 뿐만 아니라 전자도 이동을 할 수 있는 양극성(ambipolar)특성을 밝혀냈다⁸⁾. 또한 석상일 연구팀과 Michael Grätzel 연구팀은 공동연구를 통하여 mesoporous TiO_2 구조 위에 섬모양으로 형성된 페로브스카이트 막이 존재하는 pillared 구조를 이용하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하여 12.0% 효율을 발표하였다⁹⁾. 이들

은 또한 PTAA (poly (triarylamine))를 사용하여 정공 전도도를 개선 할 수 있다는 것을 밝혔다. 추가적으로 Br을 첨가 할 경우 수분 안정성이 향상 될 수 있음을 보였고, $CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$ 페로브스카이트를 이용하여 다양한 색을 지닌 태양전지를 제작할 수 있음을 보였다¹⁰⁾. 페로브스카이트 제조방법을 변경하는 연구도 진행되었다. Michael Grätzel 연구팀은 균일한 박막형성이 가능한 sequential deposition 방법을 이용하였다. 이 방법은 1차적으로 PbI_2 박막을 형성한 뒤 이를 페로브스카이트로 전환하는 방법으로 15%의 고효율의 페로브스카이트 태양전지를 보였다¹¹⁾. 다른 방법으로 Henry Snaith 연구팀은 thermal co-evaporation을 이용한 진공증착방법을 사용하여 페로브스카이트 박막을 형성하였다. 나아가서 다공성 산화물 막이 필요 없는 구조를 가지는 페로브스카이트 태양전지의 연구발전도 가져왔다¹²⁾. 또한 석상일 연구팀은 매우 균일한 막을 형성하는 기술인 solvent engineering 방법으로써 페로브스카이트 형성과정에서 $CH_3NH_3I-PbI_2-DMSO$ 중간상을 만들어 16.15%의 광전환 효율을 기록했다⁴⁾. 추가적으로 페로브스카이트 태양전지의 히스테리시스 문제를 보고하며 정확한 효율 측정 방법의 필요성을 제시하였고 히스테리시스 문제를 극복하기 위해 bilayer라 불리는 구조를 형성하여 히스테리시스를 감소할 수 있음을 발표하였다¹³⁾.

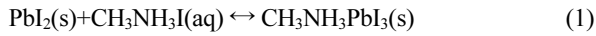
또한 석상일 연구팀은 2014년 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 와 $CH_3NH_3PbBr_3$ 페로브스카이트를 혼합하였는데 이는 장파장 영역의 흡수를 증가시키는 결과를 가져왔고 높은 안정성을 가지며 17.9% 광전환 효율을 나타내는 페로브스카이트 태양전지를 발표하였다¹⁴⁾. 계속해서 IEP (intramolecular exchange process) 방법을 이용하여 안정된 상을 형성시킨 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 태양전지로 20.1%의 효율을 기록하였고 더 나아가 최근 2016년 4월 석상일 연구팀에 의하여 22.1%의 최고효율이 발표되었다^{4,15)}.

페로브스카이트 태양전지 분야는 급격히 효율이 증가함에 따라서 페로브스카이트 물질의 안정성 및 페로브스카이트 태양전지의 신뢰성이 가장 중요한 이슈로 부각되었다. 높은 효율에 비해 상대적으로 취약한 안정성을 향상시키고자 최근 다양한 노력이 시도 되고 있다. 페로브스카이트의 열화 현상 및 원인은 아직 정확히 밝혀지지 않았으나 다양한 환경적인 원인에 의한 결과로 보여지고 있다. 본 논문에서는 페로브스카이트의 안정성에 영향을 미치는 각각의 인자들에 대해 발표된 자료에 관하여 정리하고자 한다.

2. 페로브스카이트 태양전지의 안정성

2.1 수분 안정성

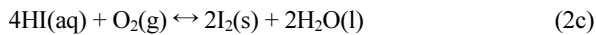
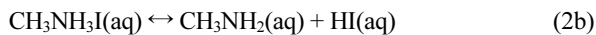
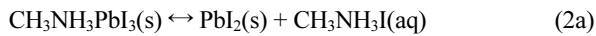
페로브스카이트 태양전지는 대기 중에 노출되면 효율이 장기간 지속되지 못하고 감소한다. 대기 중에서 열화를 발생시키는 요소 들 중 주요원인은 물과 산소로 인한 열화반응이다.



페로브스카이트 물질이 형성되는 반응은 가역반응으로 정반응이 페로브스카이트($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)가 형성되는 반응이고, 역반응이 페로브스카이트가 분해 되는 반응이다¹⁾.

Fig. 1(a)의 오른쪽 그림은 페로브스카이트 태양전지가 수분에 노출됐을 때의 시간에 따른 열화현상을 보인다. 공기 중에서는 30 일이 지나자 거의 대부분의 페로브스카이트 막이 분해되어 노란색을 띠는 PbI_2 만 보이는 것을 확인 할 수 있다. 물속에서의 페로브스카이트 막은 5 초 이내에 분해가 시작되며, 900 초 경과 후에는 PbI_2 까지 없어지는 현상이 관찰되었다. 전체적으로 페로브스카이트 막의 열화는 대기 중에서의 열화보다 물속에서의 열화가 훨씬 더 빨리 진행되는 것을 볼 수 있다¹⁶⁾.

문헌에서 설명하는 페로브스카이트의 열화현상에 관한 메커니즘은 크게 두 가지로 정리된다. 먼저 수분이 있는 조건에서 페로브스카이트는 아래 반응식과 같이 가수분해가 되면서 분해가 되는 것이다.



가장 먼저 CH_3NH_3^+ 의 흡습성으로 수분과 만나면 페로브스카이트 결정구조가 분해되어 PbI_2^- 염과 용액상태의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 이

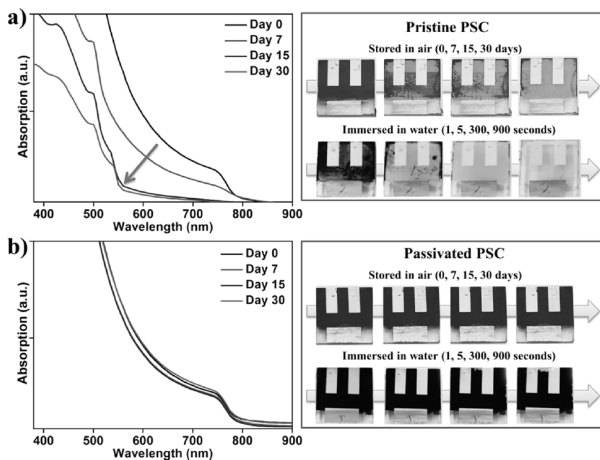


Fig. 1. (a) Light absorption spectrum and photographs of the pristine perovskite film, as-prepared and after storage in air ambient for 7, 15, and 30 days. (b) Light absorption spectrum and photographs of the teflonpassivated perovskite film, as-prepared and after storage in air ambient for 7, 15, and 30 days¹⁶⁾

생성된다. (2a) 다음으로 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 가 수용액상태의 CH_3NH_2 과 HI 로 분해된다. 발생된 HI 는 산소와 만나서 환원되어 I_2 과 $2\text{H}_2\text{O}$ 를 생성하거나(2c) UV 복사에 의해 H_2 기체와 I_2 가 발생한다(2d)¹⁷⁾.

두 번째로는 Fig. 2과 같이 페로브스카이트가 산 염기 반응으로 열화 되는 반응이다. 페로브스카이트는 수분 존재 하에 루이스 염기로 작용하여 비가역적인 열화현상이 발생한다. 페로브스카이트는 수분에 의하여 용해되어 CH_3NH_3^+ 이 발생되고 CH_3NH_3^+ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, HI , CH_3NH_2 으로 반응이 진행된다¹⁸⁾.

Guangda Niu 연구팀은 다공성 TiO_2 를 포함하는 페로브스카이트 태양전지를 60% 상대습도, 35°C 조건에서 1-Sun의 광에 18시간동안 노출시키고 거동을 살폈다. 결과적으로 광 흡수 층인 페로브스카이트가 수분, 산소, UV-light에 의해 열화가 일어나는 것을 광 흡수도와 상의 변화를 통해 확인하였다¹⁹⁾. Fig. 3(a)에서 열화 전에는 약 800 nm까지 넓은 광 흡수대 영역이 열화 후에는 530 nm에서 800 nm 사이 흡수 영역의 대폭 감소를 볼 수 있다. Fig. 3(b)는 페로브스카이트 태양전지의 광열화가 진행되면서 변화하는 XRD 피크를 나타낸다. 열화 전은 페로브스카이트 구조로 31.86° , 40.45° , 43.14° 에서 (310), (224), (314)의 정방정계 페로브스카이트 결정구조를 나타내지만 열화 후에는 기존의 페로브스카이트의 피크가 없어지면서 I_2 , PbI_2 의 피크가 측정되었다. 결과적으로 초기효율 약 4%를 보이던 페로브스카이트 태양전지가 약 1%정도로 감소하였다.

수분에 의한 페로브스카이트 분해는 주로 페로브스카이트 층을 덮고 있는 정공 전달층의 흡습성 및 친수성이 큰 요인으로 작용한다. 정공 전달층을 통해 수분이 내부로 침투되어 페로브

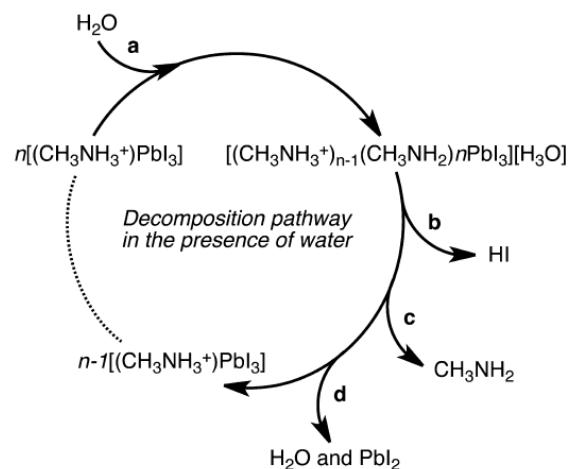


Fig. 2. Possible decomposition pathway of hybrid halide perovskites in the presence of water. A water molecule, a, is required to initiate the process with the decomposition being driven by the phase changes of both hydrogen iodide, (b, soluble in water) and the methylammonia (c, volatile and soluble in water). This pathway results in the formation of a yellow solid, which corresponds the experimentally observed PbI_2 ¹⁸⁾

스카이트 층의 분해를 가속화 시키는 연구 결과들이 발표되었고, 물질의 수분에 대한 안정성을 향상시키기 위해서 페로브스카이트 태양전지를 encapsulation 하거나, 태양전지 표면에 teflon과 같은 소수성물질들을 코팅하여 passivation을 하는 방법이 제안되었다¹⁶⁾.

페로브스카이트 물질 자체의 안정성을 증가시키는 방법도 제시되었다. 석상일 연구팀은 페로브스카이트 구조를 형성하는 할로겐 원소(I, Br)를 혼합하고, 비율을 조정하여 물질의 안정성을 증가시켰다.

Fig. 4에서 나타나듯이 상대습도 35%인 조건하에 일시적으로

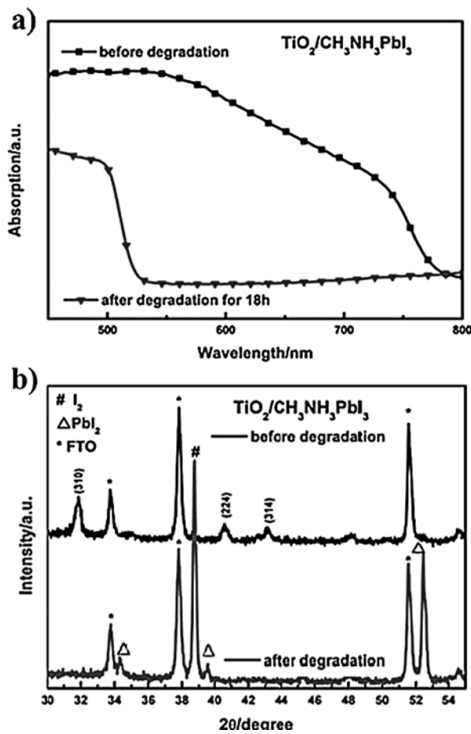


Fig. 3. $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ before and after degradation. (a) UV-Vis spectra of film (b) XRD patterns of films¹⁹⁾

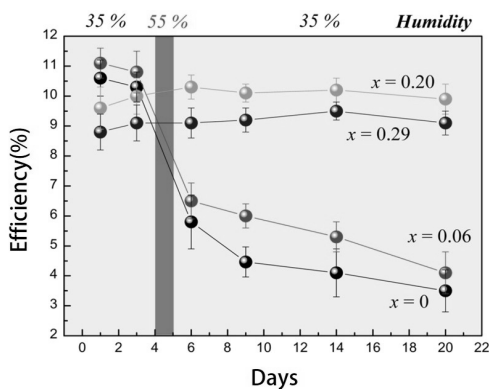


Fig. 4. Power conversion efficiency variation of the perovskite solar cells based on $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x = 0, 0.06, 0.20, 0.29$) with time stored in air at room temperature without encapsulation¹⁰⁾

24시간동안 상대습도 55%에 노출시켰을 때 할로겐원소의 비율에 따라 효율 감소 경향이 다름을 알 수 있다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 에 Br의 비율을 증가시키면 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 보다 수분에 대한 안정성이 더 좋다는 것을 확인했다. 이들은 Br을 혼합함으로써 할로겐 원자 크기가 큰 I보다 작은 Br을 적용하여 페로브스카이트 태양전지를 만들면 상대적으로 안정한 구조를 형성한다고 밝혔다¹⁰⁾.

수분은 페로브스카이트 태양전지 분해 현상에 직접적으로 작용하는 요인이다. 페로브스카이트 태양전지의 수분차단을 위한 encapsulation도 중요하지만, 결과적으로 페로브스카이트를 상용화 하기 위해서는 수분에 대한 안정성을 높이는 물질구조들의 안정화시키는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

2.2 광(UV light)안정성

Henry Snaith 연구팀은 염료감응 형태의 페로브스카이트 태양전지에서 광안정성 문제를 언급하였다²⁰⁾. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 encapsulation 후 페로브스카이트 태양전지에 1-Sun의 빛을 조사 하였을 때 J_{sc} , V_{oc} , 효율이 감소하는 열화 현상을 보고하였는데, 6% 정도의 초기 효율을 보이던 샘플의 경우 5 시간 만에 초기 효율의 대비 90% 가 감소되었다. 또한, 동일한 샘플에 대하여 UV filter를 사용하여 1-Sun 내부에 있는 UV light를 차단해 주었을 때는 5 시간의 광 조사 후 초기효율의 90% 이상을 유지함을 근거로 들어, UV light가 페로브스카이트 태양전지의 열화에 영향을 줄 수 있음을 제시하였다. 뿐만 아니라 앞에서 언급한 Guangda Niu 연구팀도 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 를 형성하기 위한 물질인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 가 UV light에 의하여 분해 될 수 있음을 발표하였다¹⁹⁾.

페로브스카이트 태양전지의 광안정성을 저하시키는 원인으로 전자 전달층(Electron Transfer Layer) 역할을 하고 있는 다공성 TiO_2 층의 광촉매 효과가 지목되고 있다^{20,21)}. Seigo Ito 연구팀은 광열화가 다공성 TiO_2 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 흡수 층 사이의 계면에서 일어난다고 주장하였다. Fig. 6은 Seigo Ito 연구팀이 제안한 페로브스카이트 태양전지의 광 열화 메커니즘을 보여준다.

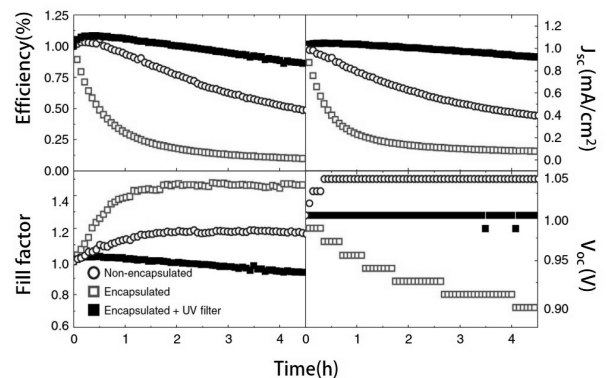


Fig. 5. Evolution of normalized solar cell performance parameters power conversion efficiency, short circuit (J_{sc}), fill factor (FF), and open circuit voltage (V_{oc})over 5 hours of 1-Sun condition²⁰⁾

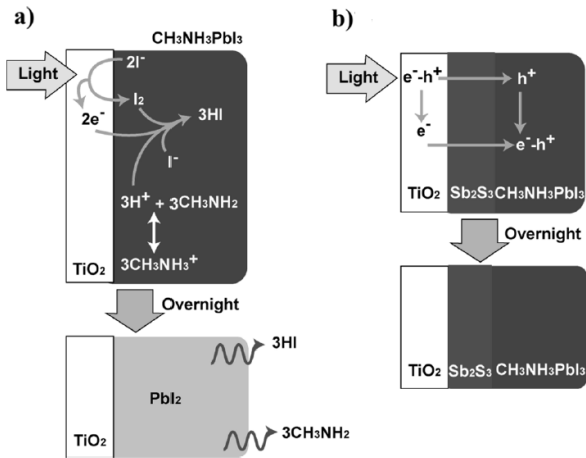


Fig. 6. Degradation scheme of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells during light exposure test: (a) $\langle \text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \rangle$ and (b) $\langle \text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \rangle$ ²¹⁾

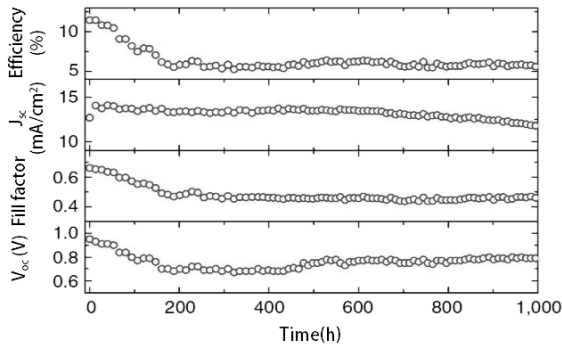


Fig. 7. 1,000 h stability plot of mesoporous TiO_2 free perovskite solar cell ($76.5 \text{ mW}/\text{cm}^2, 40^\circ\text{C}$)²⁰⁾

밴드갭 에너지가 약 3.2 eV로 보고되고 있는 다공성 TiO_2 에 UV light가 조사되게 되면 TiO_2 의 광촉매 현상으로 인하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 가 분해될 수 있다는 점을 보고하였다. TiO_2 가 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 I⁻의 전자와 반응하며 격자구조를 분해시킬 수 있음을 제시면서, 연쇄반응으로 CH_3NH_3^+ 가 생성된다. 생성된 CH_3NH_3^+ 는 UV light 혹은 H_2O 에 의해 CH_3NH_2 와 H^+ 로 분해된다. 생성된 H^+ 는 I⁻와 결합하여 HI를 생성하며, 열화과정의 결과로 생성된 CH_3NH_2 와 HI는 휘발성이 매우 강하여 생성된 후 기화되고, 열화과정의 최종적인 결과로 PbI_2 만이 남게 된다고 설명하였다²¹⁾.

페로브스카이트 태양전지의 광안정성을 증가시키기 위해서는 크게 두 가지 방안으로 연구가 진행되고 있다. 첫 번째는 광촉매 성질을 보이는 다공성 TiO_2 를 다른 물질로 대체하는 방안이다. 두 번째는 열화가 일어나는 부분인 TiO_2 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 사이의 계면에 새로운 물질을 삽입하는 방법이다.

Fig. 7은 Al_2O_3 를 사용한 페로브스카이트 태양전지를 광에 노출시킨 상태에서 1000 시간동안 관찰한 결과를 나타낸다. Fig. 5의 다공성 TiO_2 를 사용한 페로브스카이트 태양전지의 경

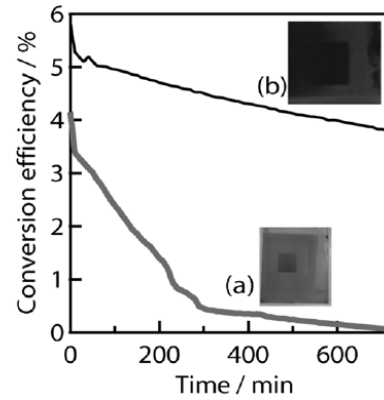


Fig. 8. Variation of photoenergy conversion efficiencies of solar cells during light exposure ($\text{AM}1.5, 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) without encapsulation in air for 12h : (a) $\langle \text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CuSCN}/\text{Au} \rangle$ and (b) $\langle \text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CuSCN}/\text{Au} \rangle$. The inset pictures are the photographs of cells after the light exposure²¹⁾

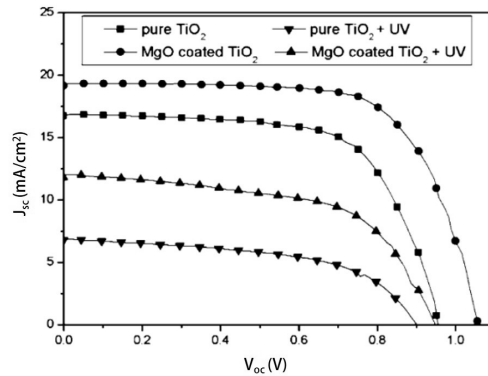


Fig. 9. The J-V characteristics of devices based on mesoporous TiO_2 with and without MgO coating²²⁾

우 4 시간 만에 효율이 모두 감소하였다. 반면에 Al_2O_3 를 사용한 소자의 경우는 초기 200 시간 동안 효율이 감소하였지만 그 이후에는 효율 감소가 관찰되지 않았다. 이러한 Henry Snaith 연구팀의 연구결과는 페로브스카이트 태양전지의 광열화의 원인으로 지목되고 있는 성분을 제거해 준 연구결과라고 볼 수 있다.

Seigo Ito 연구팀은 광 열화현상을 막기 위하여 다공성 TiO_2 와 페로브스카이트 층 사이에 Sb_2S_3 를 삽입하여 TiO_2 에 의한 광촉매 현상을 최소화하여 광안정성을 향상시키는 연구를 진행하였다. Fig. 8의 결과에서 보듯이 Sb_2S_3 막을 사용한 페로브스카이트 태양전지와, 사용하지 않는 것 보다 광에 노출되었을 때 효율 감소 차이를 보여준다. Sb_2S_3 를 사용하지 않은 페로브스카이트 태양전지의 경우 약 60%의 상대습도 조건에서 1-Sun에 노출되었을 때 200 분 만에 대부분의 열화가 완료된 반면 Sb_2S_3 삽입 소자의 경우, 광 열화에 저항성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

유사한 방법으로 Xudong Guo 연구팀은 계면에 MgO를 사용하여 광안정성을 증가시킨 결과를 발표하였다²²⁾. Fig. 9과 Table 1은 MgO를 삽입한 소자와 삽입하지 않은 소자에 대하여

Table 1. Photovoltaic parameters of perovskite solar cells based on mesoporous TiO₂ with and without MgO coating²²⁾

	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
pure TiO ₂	0.961	15.16	67.8	9.59
MgO-coated TiO ₂	1.056	19.16	68.9	13.94
pure TiO ₂ + UV	0.903	6.78	54.9	3.37
MgO-coated TiO ₂ + UV	0.948	12.04	55.7	6.59

30-Sun에서 15 분간 노출시킨 결과를 보여준다. MgO를 사용하지 않은 소자는 초기효율~10%, 열화 후 효율~3%로 초기 효율 대비 70% 효율의 감소를 보였지만 MgO를 삽입한 소자의 경우 50% 감소를 보였다. Seigo Ito와 Xudong Guo 연구팀은 모두 다공성 TiO₂와 페로브스카이트 계면에 다른 층을 삽입하여 광 열화를 줄이고 안정성을 증가시킨 결과로 다공성 TiO₂층의 광촉매 현상을 계면 층의 삽입으로 줄일 수 있다는 점을 보여주었다.

페로브스카이트 태양전지의 광안정성을 향상시키기 위하여 다공성 TiO₂를 다른 물질로 대체하거나 페로브스카이트와의 계면에 다른 층을 삽입하는 것 등이 제시되었다. TiO₂이외에 전자 전달층으로의 역할이 TiO₂와 비슷하거나 보다 뛰어난 물질이 나타나지 않은 상황이다. 향후 적절한 전자 전달층을 개발하는 것이 페로브스카이트 태양전지의 광안정성 향상에 중요한 역할을 할 것이라 사료된다.

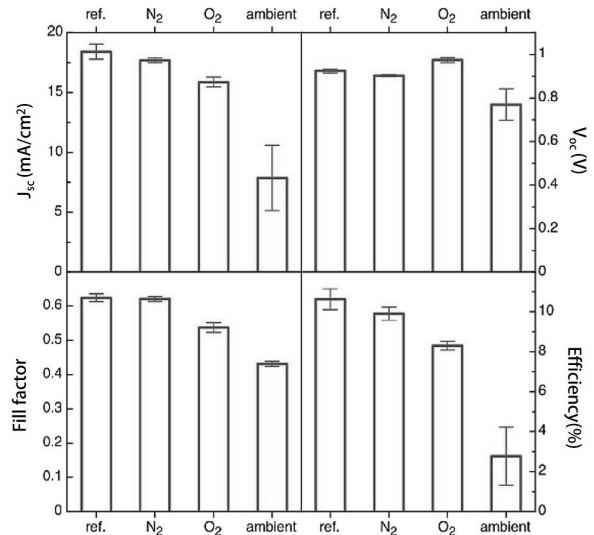
2.3 온도 안정성

모듈화된 태양전지는 구동 시 온도가 80°C 이상으로 올라갈 가능성이 있다. 가장 많이 보급된 실리콘 태양전지의 온도 안정성 테스트 기준인 IEC 61215에 의하면 태양전지 상용화를 위해 -40~85°C thermal cycle test나 85°C/85% damp heat test 등의 가속 테스트를 하는 안정성 평가가 필요하다²³⁾. 용액 공정으로 제작되는 페로브스카이트 태양전지의 경우 열처리 온도가 100°C 이상일 뿐만 아니라 모듈로 제작 되었을 경우 바깥 온도가 약 55°C 정도에도 태양전지 내부의 온도는 85°C 이상 증가할 수 있기 때문에 온도에 따른 태양전지의 거동에 관한 연구는 반드시 필요하다²⁴⁾.

페로브스카이트의 고온 열화의 원인은 크게 페로브스카이트 재료의 열적 불안정성과 수분에 의한 분해의 가속화로 보고되고 있다.

Fig. 10에서 보는 것과 같이 Hans-Gerd Boyen 연구팀은 태양전지를 각각의 분위기에서 85°C, 24 시간노출 시켰을 때 효율, J_{sc}, FF, V_{oc} 값 변화 결과를 보여준다²⁵⁾. 독립적인 N₂, O₂의 분위기 보다 대기 중에서 열화가 더 빨리 일어났는데 이 결과를 통하여 대기 중 포함된 수분이나 혹은 다른 요인이 열화를 촉진시킨다는 것을 알 수 있다.

또한 Ioannis Detetzis 연구팀은 진공상태 150°C에서 3 시간

**Fig. 10.** Photovoltaic parameters of solar cells prepared with perovskite layers that were subjected to a temperature of 85°C for 24 h in different atmospheric conditions²⁵⁾

후 CH₃NH₃PbI₃ 광 흡수 층이 분해되는 것을 관찰하면서 휘발성 molecular defect의 형성에 의한 재료의 열화 가능성을 언급하였다²⁶⁾. 더불어 Xin-Gao Gong 연구팀과 David O. Scanlon 연구팀은 재료의 열역학적 형성 에너지를 계산하여 CH₃NH₃PbI₃는 85°C 뿐만 아니라 25°C에서도 분해가 진행 될 수 있기 때문에 시간이 지속되면 결국엔 페로브스카이트 물질이 열화 될 것이라는 내용을 발표하였다^{27,28)}.

Henry Snaith 연구팀은 85°C 공기 중에서 약 48 시간 만에 CH₃NH₃PbI₃가 모두 PbI₂로 변하게 되는 것을 관찰하였다. 이에 대하여 페로브스카이트 태양전지의 정공 전달층으로 사용되는 Spiro-OMeTAD의 전도성을 향상시키기 위하여 첨가되는 Li-TFSI의 흡습성을 열화의 원인으로 지목하였다²⁹⁾. 정공 전달층을 변경하여 PEDOT:PSS와 doped spiro-OMeTAD을 사용한 태양전지의 열적 안정성을 확인하면서 Li-TFSI 뿐만 아니라 PEDOT:PSS에 포함된 PSS의 흡습성도 페로브스카이트를 분해 시킴을 보고하였다³⁰⁾.

또한 이 연구팀은 열역학적인 측면에서 재료의 열적 불안정성을 제거하기 위해서 CH₃NH₃PbI₃를 구성하고 있는 원자를 다른 원자로 치환하는 방법을 이용하여 열역학적으로 보다 안정한 재료를 만들거나, 분해의 주원인인 수분을 차단하는 방법들을 제시하였다. DFT (density functional theory) 방법을 이용하여 발표한 바로는 CH₃NH₃PbI₃의 경우 열역학적으로 고온에서 불안정하기 때문에 이를 개선하고자 유기분자를 다른 물질로 치환하는 연구가 진행되었다. 이에 따라 CH₃NH₃⁺보다 상대적으로 분자크기가 큰 HC(NH₂)₂⁺를 이용하여 격자의 뒤틀림을 줄였고, 유기분자 이온이 고온에서의 이탈하는 것을 방지 하여 열적 안정성을 향상시킨 내용을 보고하였다³¹⁾.

또한 Michael Grätzel 연구팀은 CH₃NH₃PbI₃에 4-ABPA ammonium

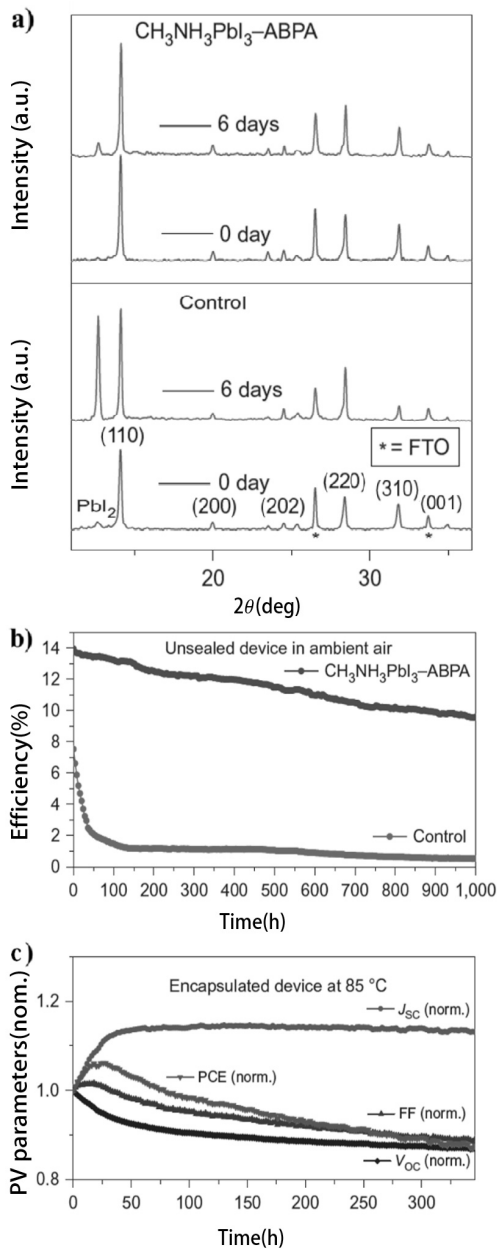


Fig. 11. (a) Thin-film PXRD patterns of pristine (control) and 4-ABPA-anchored (CH₃NH₃PbI₃-ABPA) perovskite films deposited on mesoporous TiO₂/FTO substrates before and after degradation in ambient air. Asterisks denote the major reflections from PbI₂. (b) Variation of efficiency with time of unsealed perovskite films and stored in ambient air at ~55% humidity in the dark. (c) Evolution of normalized parameters measured under 10% full sun intensity during ageing at 85°C in the dark. The cell was encapsulated and fabricated with 4-ABPA-anchored perovskite films³²⁾

cation을 결합한 CH₃NH₃PbI₃-ABPA 페로브스카이트 재료를 개발하여 Fig. 11에서와 같이 encapsulation한 상태에서 85°C, 0.1 sun 하에서 350 시간동안 수분과 열에 안정한 구조를 갖는 태양전지를 제작하였다³²⁾. 비슷한 원리로 David O. Scanlon 연구팀도 CH₃NH₃PbI₃의 불안정성을 언급하며 (CH₃NH₃)₂Pb(SCN)₂I₂

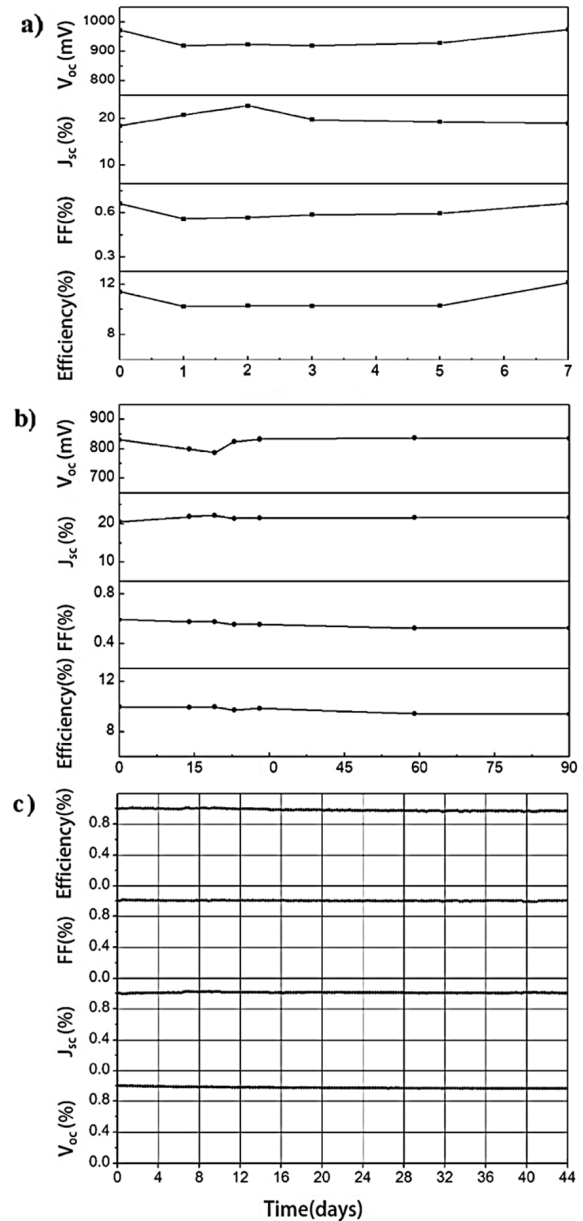


Fig. 12. Evolution of solar cell performance parameters (a) Outdoor aging in Jeddah, Saudi Arabia. (b) The device was encapsulated and kept for 3 months in a normal oven filled with ambient air at 80-85°C. (c) The device was aged under Ar at 458°C and at maximum power point tracking conditions⁴⁰⁾

구조의 새로운 페로브스카이트 물질을 제작하여 열역학적으로 안정성을 향상 시킨 내용을 발표하였다²⁸⁾.

고온의 분위기에서 수분의 침투에 의한 페로브스카이트의 열화를 막기 위해서 일반적으로 많이 사용되는 spiro-OMeTAD 정공 전달층 대신 소수성을 띠는 P3HT/SWNT-PMMA를 적용하여 온도와 수분에 대한 안정성을 증가시킨 결과가 발표 되었다³³⁾. 또한 대부분 사용되는 정공 전달층은 유기재료이기 때문에 발생할 수 있는 온도 취약성을 향상시키기 위해 spiro-OMeTAD를 개선하여 열적 안정성을 확보하거나, 정공 전달층을 사용하

지 않는 태양전지들도 개발되고 있다³⁴⁻³⁶ 높은 안정성을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 위해 유기 정공 전달층을 제거하고 carbon 전극을 이용한 태양전지가 발표되었으며 carbon에 epoxy와 Ag ink를 이용하여 소수성인 표면을 만들어 수분 침투를 차단하여 안정성을 향상시킨 연구가 발표되었다^{37,38}. 동일한 연구팀에서 정공 전달층이 없는 TiO₂/ZrO₂/CH₃NH₃PbI₃/C 구조에 CH₃NH₃PbI₃ 대신 (5-AVA)_x(CH₃NH₃)_{1-x}PbI₃로 태양전지를 제작하여 12.8~12.9%의 태양전지를 발표하였는데 최근 동일한 구조를 이용하여 Fig. 12과 같이 사우디아라비아 사막에서 장시간 옥외 안정성을 확인하고 2000 시간 이상 80~85°C에서 효율 감소가 10% 내로 기준에 발표된 결과보다 향상된 온도 안정성을 발표하였다^{39,40}.

장기 안정성을 발표했던 태양전지들은 아직까지 효율이 높지 않기 때문에 보다 고효율 태양전지에서 열적 안정성을 확보하는 연구가 앞으로 진행되어야 할 것으로 보인다. 또한 일반적으로 CH₃NH₃PbI₃ 페로브스카이트의 경우 56°C에서 상전이 거동을 갖는다. 태양전지는 구동 중 85°C 이상 온도가 증가할 수 있기 때문에 상전이 온도에 따른 태양전지 특성 연구 또한 앞으로 진행해야 할 과제로 보인다.

2.4 전압 안정성

유 무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 광 전류-전압 측정 시 전압의 스캔 방향(정방향 혹은 역방향)에 따라 다른 특성을 나타내는 히스테리시스 특성을 보인다. 페로브스카이트 태양전지를 분석할 경우 전압 스캔 방향, 전압 유지 시간, 광 조사, 전압의 크기 등에 의하여 히스테리시스 현상이 발생한다^{41,42}. 페로브스카이트 태양전지의 히스테리시스 성질은 광 발전 성능 예측 시 측정값의 정확성을 위하여 중요하게 고려되어야 할 사항이므로 이러한 현상에 대한 원인 및 해결 방안에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.

히스테리시스 현상의 원인으로 다양한 주장이 보고되고 있는데 그 중 대표적으로 외부 전압에 의해 영향을 받는 분극 현상(polarization effects)^{9,43,44} 및 전하를 띠고 있는 내부 이온 혹은 공공의 이동(ion migration)^{41,45,46} 현상이 있다. 분극 현상의 경우 Pb-I 가 이루는 격자 내부의 CH₃NH₃⁺ 쌍극자의 전압에 의한 배향 및 도메인의 부분적 배향에 의하여 광 생성 전하의 이동이 영향을 받게 됨으로써 히스테리시스 현상이 발생한다고 보고되었다^{9,43,44}. 또한 이온의 이동 역시 쌍극자의 분극과 마찬가지로 외부 전압 인가에 의하여 이온이 계면으로 이동 및 정렬하여 광 생성 전하의 이동에 영향을 미친다는 연구 결과가 보고되었다^{45,46}.

다음으로 전압에 의하여 페로브스카이트 물질의 내부가 분해되거나 전기적 특성 변형이 될 수 있다. 특히 외부 전압에 의하여 물질 내부의 이온 이동이 수반된다. 페로브스카이트 물질 내부의 전하를 띠는 이온 혹은 공공의 이동은 단기적으로 태양전

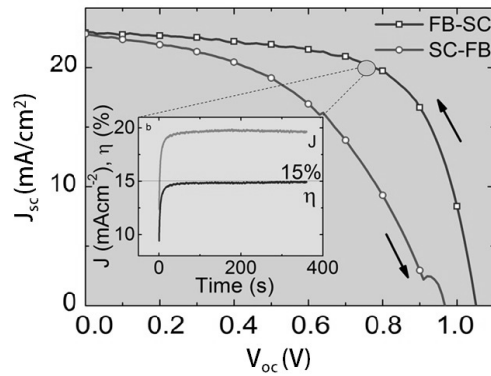


Fig. 13. Stabilized power output from an mesosuperstructured solar cells (a) Forward bias to short circuit (FB-SC) and short circuit to forward bias (SC-FB) current – voltage curves measured under AM1.5 simulated sun light. The inset table gives performance parameters. Small graph shows photocurrent density and power conversion efficiency as a function of time for the same cell held close to 0.75 V forward bias. The cell was in the dark under open-circuit prior to the start of the measurement⁴²

Table 2. Activation energy of mobile ions and hole

Ions & hole	J. M. Azpiroz, et al. ⁵⁰⁾	C. Eames, et al. ⁵¹⁾	J. Haruyama, et al. ⁵²⁾
Γ / V_I^+	0.08eV	0.58eV	0.32eV
$CH_3NH_3^+ / V_{CH_3NH_3}$	0.46eV	0.84eV	0.57eV
Pb^{2+} / V_{Pb}^{2-}	0.80eV	2.31eV	-

지 성능에 영향을 미칠 뿐 아니라 장기적 태양전지 구동 시 물질의 변형이 진행 될 수 있다.

CH₃NH₃PbI₃ 구조를 갖는 페로브스카이트 물질은 CH₃NH₃⁺, Pb²⁺, Γ 형태의 이온 및 대응되는 공공이 존재하게 된다. 구조 해석 시물레이션을 통한 최근 연구에 따르면 상온에서 위 이온들의 농도는 약 10¹⁸~10²⁰ cm⁻³ 정도로 매우 높은 값이 계산되었다⁴⁷. 충분한 농도의 전하를 띤 이온 및 공공은 외부 전압이 인가될 경우 이동이 가능할 것으로 예상된다. 이를 뒷받침 하는 연구 결과로 CH₃NH₃PbI₃ 구조 내부에서 움직일 수 있는 이온 및 각 이온의 이동 활성화 에너지를 계산한 결과들을 Table 2에 정리하였다⁴⁸⁻⁵⁰. 계산 방법에 따라 차이가 존재하지만 이온 이동 시 활성화 에너지는 Pb²⁺ > CH₃NH₃⁺ > Γ 순서로 동일한 경향을 보였고, 페로브스카이트 물질 내부에서 이동은 Γ , CH₃NH₃⁺ 이온 및 대응되는 공공이 주를 이룰 것으로 예상된다. 이러한 낮은 활성화 에너지를 갖는 이온은 외부 전압 인가 시 전극 계면으로 이동을 하여 계면 근처의 페로브스카이트 에너지 밴드 구조를 변화시킬 수 있다는 연구 결과가 보고되었다⁴⁹. 결과적으로 밴드 구조의 변화는 광 생성 전하의 이동에 영향을 미칠 수 있고 태양전지 성능 저하의 원인 및 히스테리시스의 원인이 될 수 있다.

Jinsong Huang 그룹은 페로브스카이트 양 면에 전하 수송층

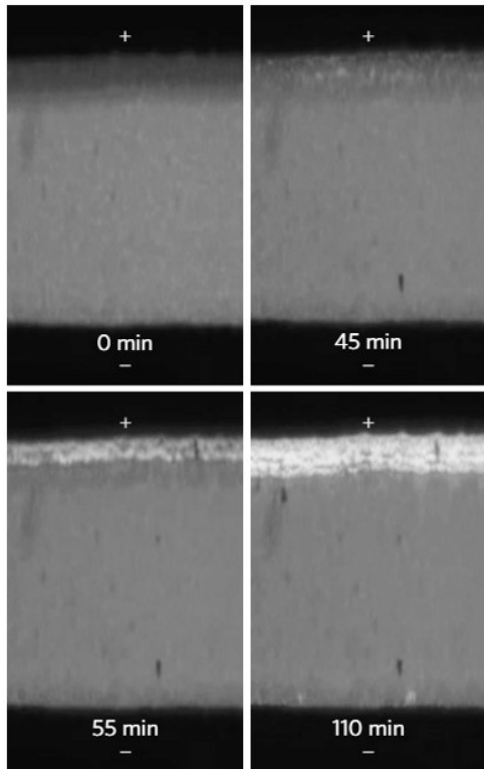


Fig. 14. Snapshots of the in situ recorded video, showing changed perovskite material close to the anode side during the poling process⁵¹⁾

이 없는 구조에서 광전류 전압 특성 측정 시 전압 방향에 따른 photovoltaic 현상을 관찰하였다⁵¹⁾. 또한 전압의 극을 변화시켜 일정 시간 인가할 경우에도 photovoltaic 현상이 관찰 됨을 확인하였다. 인가전압의 방향에 따라 광기전력의 극이 바뀌는 현상은 페로브스카이트 내부 이온의 이동으로 설명하였다. Fig. 14에서 살펴볼 수 있듯 전압 인가 시간에 따른 표면 형상의 변화를 실시간으로 관찰한 결과 $1.2 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ 전압 하에서 110분 지난 후 전극 근처에서 pinhole이 증가하였다. 이를 근거로 외부에서 인가되는 전압에 의하여 페로브스카이트 내부 이온이 쉽게 이동할 수 있음을 주장하였다.

Jinsong Huang 그룹은 PTIR (photothermal induced resonance) 측정을 통하여 $1.6 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ 전압 하에서 200초 전압 인가 시 주로 이동되는 물질이 CH_3NH_3^+ 이온임을 주장하였다(Fig. 15)⁵²⁾. 이온 이동의 결과로 전기적 중성이었던 페로브스카이트가 자기 도핑 효과(self doping effect)를 갖게 되면서 양 전극 근처에서 p형, n형 도핑 효과에 의한 p-i-n 구조의 photovoltaic 현상이 나타났음을 설명하였다.

Annamaria Petrozza 그룹은 앞에서 살펴본 연구들과 유사한 결과로 페로브스카이트 물질에 인가되는 전압의 극에 따라 표면 전위가 가역적으로 변하는 현상을 관찰하였다⁵³⁾. 또한 수분에 노출된 환경에서 장시간 전압 인가를 하였을 경우 Fig. 16에서 볼 수 있듯이 페로브스카이트가 분해가 되는 것을 관찰하였

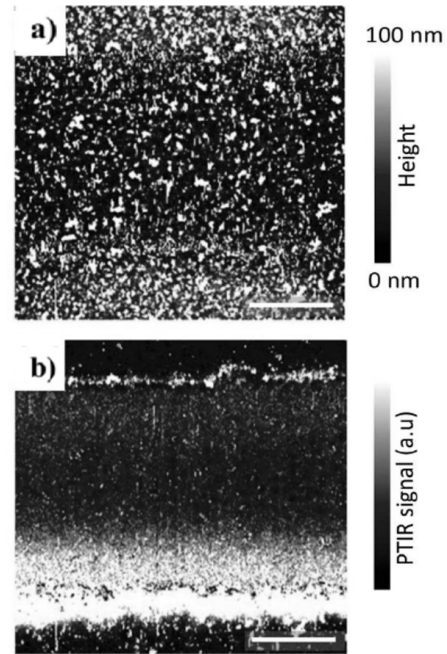


Fig. 15. (a) Topography maps ($80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$) of the MAPbI_3 film before electrical poling, respectively. The poling field was $1.6 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$. (b) Corresponding PTIR images for the CH_3 asymmetric deformation absorption of the methylammonium ion (1468 cm^{-1}) obtained before electrical poling, respectively⁵²⁾

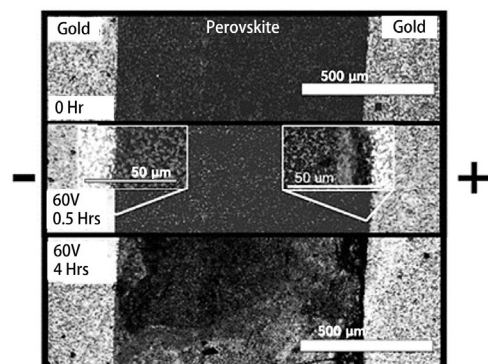


Fig. 16. Microscope images of the lateral device (outside regions are gold electrodes and inside black regions are perovskite) at different stages of electric field-induced degradation. 60 V was applied across the 1 mm channel for several hours in air with 30% RH. Here, the right electrode was the positively biased electrode and the left the negative. The 0.5 h images have insets showing magnified images of the gold-perovskite interfaces to show the start of degradation at the positive electrode⁵³⁾

다. 이를 통하여 전압 인가에 의해 지속적으로 이온이 이동하여 비가역적인 파괴가 발생할 수 있음을 확인하였다. 이들은 수분에 의한 페로브스카이트 분해가 전기적으로 이동되는 CH_3NH_3^+ 및 Γ^- 이온에 의해 가속이 됨을 주장하였다. 이와는 반대로 수분이 없는 Ar 환경에서 동일한 전압 인가 시험을 진행할 경우 $1 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ 전압을 96시간 인가하여도 표면 형상에 변화가 없음을

확인하였다.

현재까지 외부 전압에 의한 열화 현상 및 장기 안정성 향상에 대한 연구는 미미한 상황이다. 연구 결과를 바탕으로 외부 전압 인가 시 물질 내부의 이온이 이동 가능함을 확인하였다. 전압에 의한 열화를 줄이기 위해서는 먼저 전압에 반응할 수 있는 이온 및 결정 결함의 농도를 줄여야 한다. 페로브스카이트 구조 합성 방법의 개선 및 유기, 할로겐 이온의 치환 등을 통하여 균일하고 결정 결함이 적은 태양전지를 제작하는 방법이 필요하다. 또한 태양 전지 제작 후 외부 수분과의 접촉을 차단하기 위한 *encapsulation* 공정이 요구된다. 동시에 전압의 극성, 크기 및 온도에 따른 열화와 장기 안정성에 대한 면밀한 연구가 필요할 것으로 보인다.

3. 결론

수분, UV light, 온도, 전압 등의 외부적 환경 요인에 의한 페로브스카이트 태양전지의 열화 현상에 대해서 살펴보았다. 먼저 페로브스카이트 태양전지가 대기 중에 노출이 되면 수분의 영향으로 열화가 발생한다. 수분에 의한 열화현상 메커니즘은 가수분해되는 반응에 의한 열화, 페로브스카이트가 루이스염기로 작용하여 산 염기 반응이 발생하는 열화로 알려져 있다. 수분에 대한 안정성을 보완하기 위한 방법으로 수분의 침투 차단이 가능한 *encapsulation* 공정을 적용할 수 있다. 뿐만 아니라 페로브스카이트 태양전지의 표면에 소수성 물질을 코팅하여 표면에서의 물 분자와의 반응을 줄이는 방법 및 페로브스카이트를 구성하는 물질을 변화시켜 안정성을 증가시키는 방법들이 연구되었다.

UV-light에 의한 페로브스카이트 태양전지 열화는 전자 전달층으로 사용되는 다공성 TiO_2 의 광촉매 현상이 원인으로 보고되고 있다. 이에 대한 해결책으로 TiO_2 를 Al_2O_3 와 같은 광촉매 현상을 보이는 않는 물질로 대체하거나, 열화가 시작되는 부분으로 지목되고 있는 다공성 TiO_2 와 $CH_3NH_3PbI_2$ 계면을 다른 물질로 막아주는 방식이 연구되고 있다.

또한 페로브스카이트 태양전지는 열역학적으로 불안정하기 때문에 온도가 변할시 발생하는 안정성 문제 발생하였다. 이를 해결하기 위해 페로브스카이트를 이루고 있는 유, 무기 물질을 치환하여 안정성을 향상시키려는 노력이 진행되고 있다. 고온에서 수분에 의한 분해의 가속화를 막기 위해 흡습성이 취약한 재료 대신 소수성을 갖는 정공 전달층을 이용하거나 정공 전달층을 제거한 태양전지 구조 또한 연구되고 있다.

광전류-전압 측정 시 전압의 스캔 방향에 따라 다른 특성을 나타내는 페로브스카이트 태양전지의 히스테리 특성을 보였다. 또한 전압에 의하여 페로브스카이트 물질 내부 및 전기적 특성 변형이 발생할 수 있음이 밝혀졌고 특히 이온 이동이 수반될 수 있다는 것이 보고되었다. 덧붙여서 페로브스카이트 물질 내부의 이온 혹은 공공 이동은 단기적으로 태양전지 성능에 영향을

미칠 뿐 아니라 장기적 태양전지 구동 시 물질의 변형을 야기할 수 있으므로 이 부분에 관한 추가적인 연구가 필요하다고 할 수 있다.

페로브스카이트 태양전지의 안정성 문제를 해결하기 위해 많은 연구가 진행되고 있음을 살펴보았다. 현재까지의 연구 결과를 종합하면 다양한 외부 환경에 대하여 안정한 물질, 구조 혹은 공정에 대한 이슈가 남아있다고 할 수 있다. 지속적인 안정성 향상 연구를 통하여 이러한 문제를 개선한다면, 페로브스카이트 태양전지의 높은 효율과 용이한 공정 및 낮은 공정비용 등의 장점을 토대로 상용화의 발판이 마련 될 수 있을 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20133010011780).

References

- Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8(7):506-514.
- Mitzi, D. B., Wang, S., Feild, C. A., Chess, C. A., & Guloy, A. M. (1995). Conducting layered organic-inorganic halides containing <110>-oriented perovskite sheets. *Science*, 267(5203): 1473-1476.
- Mitzi, D. B., Chondroudis, K., & Kagan, C. R. (2001). Organic-inorganic electronics. *IBM journal of research and development*, 45(1):29-45.
- NREL Efficiency Chart. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (accessed April 19, 2016).
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17):6050-6051.
- Im, J. H., Lee, C. R., Lee, J. W., Park, S. W., & Park, N. G. (2011). 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 3(10):4088-4093.
- Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., ... & Grätzel, M. (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports*, 2.
- Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., & Snaith, H. J. (2012). Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites. *Science*, 338(6107): 643-647.
- Heo, J. H., Im, S. H., Noh, J. H., Mandal, T. N., Lim, C. S., Chang, J. A., ... & Grätzel, M. (2013). Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature Photonics*,

- 7(6):486-491.
10. Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N., & Seok, S. I. (2013). Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano letters*, 13(4):1764-1769.
 11. Burschka, J., Pellet, N., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*,
 12. Liu, M., Johnston, M. B., & Snaith, H. J. (2013). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501(7467):395-398.
 13. Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S., & Seok, S. I. (2014). Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nature materials*, 13(9):897-903.
 14. Jeon, N. J., Noh, J. H., Yang, W. S., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., & Seok, S. I. (2015). Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 517(7535):476-480.
 15. Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., & Seok, S. I. (2015). High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348(6240):1234-1237.
 16. Hwang, I., Jeong, I., Lee, J., Ko, M. J., & Yong, K. (2015). Enhancing stability of perovskite solar cells to moisture by the facile hydrophobic passivation. *ACS applied materials & interfaces*, 7(31):17330-17336.
 17. Chen, Q., De Marco, N., Yang, Y. M., Song, T. B., Chen, C. C., Zhao, H., ... & Yang, Y. (2015). Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today*, 10(3):355-396.
 18. Frost, J. M., Butler, K. T., Brivio, F., Hendon, C. H., Van Schilfgaarde, M., & Walsh, A. (2014). Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. *Nano letters*, 14(5):2584-2590.
 19. Niu, G., Li, W., Meng, F., Wang, L., Dong, H., & Qiu, Y. (2014). Study on the stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(3): 705-710.
 20. Leijtens, T., Eperon, G. E., Pathak, S., Abate, A., Lee, M. M., & Snaith, H. J. (2013). Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO_2 with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature communications*, 4.
 21. Ito, S., Tanaka, S., Manabe, K., & Nishino, H. (2014). Effects of surface blocking layer of Sb_2S_3 on nanocrystalline TiO_2 for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30):16995-17000.
 22. Guo, X. D., Dong, H. P., Li, W. Z., Li, N. & Wang, L. D. "Multifunctional MgO Layer in Perovskite Solar Cells." *Chemphyschem* 16, 1727-1732, (2015).
 23. <http://www.iec.ch/>
 24. Han, Yu, et al. "Degradation observations of encapsulated planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells at high temperatures and humidity." *Journal of Materials Chemistry A* 3.15 (2015): 8139-8147.
 25. Conings, B., Drijkoningen, J., Gauquelin, N., Babayigit, A., D'Haen, J., D'Olieslaeger, L., ... & Angelis, F. D. (2015). Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite. *Advanced Energy Materials*, 5(15).
 26. Deretzis, I., Alberti, A., Pellegrino, G., Smecca, E., Giannazzo, F., Sakai, N., ... & La Magna, A. (2015). Atomistic origins of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ degradation to PbI_2 in vacuum. *Applied Physics Letters*, 106(13):131904.
 27. Zhang, Y. Y., Chen, S., Xu, P., Xiang, H., Gong, X. G., Walsh, A., & Wei, S. H. (2015). Intrinsic Instability of the Hybrid Halide Perovskite Semiconductor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *arXiv preprint arXiv:1506.01301*.
 28. Ganose, A. M., Savory, C. N., & Scanlon, D. O. (2015). $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$: A More Stable Structural Motif for Hybrid Halide Photovoltaics?. *The journal of physical chemistry letters*, 6(22):4594-4598.
 29. Habisreutinger, S. N., Leijtens, T., Eperon, G. E., Stranks, S. D., Nicholas, R. J., & Snaith, H. J. (2014). Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. *Nano letters*, 14(10):5561-5568.
 30. Liu, J., Pathak, S., Stergiopoulos, T., Leijtens, T., Wojciechowski, K., Schumann, S., ... & Snaith, H. J. (2015). Employing PEDOT as the p-Type Charge Collection Layer in Regular Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells. *The journal of physical chemistry letters*, 6(9):1666-1673.
 31. Eperon, G. E., Stranks, S. D., Menelaou, C., Johnston, M. B., Herz, L. M., & Snaith, H. J. (2014). Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(3): 982-988.
 32. Li, X., Dar, M. I., Yi, C., Luo, J., Tschumi, M., Zakeeruddin, S. M., ... & Grätzel, M. (2015). Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω -ammonium chlorides. *Nature chemistry*.
 33. Habisreutinger, S. N., Leijtens, T., Eperon, G. E., Stranks, S. D., Nicholas, R. J., & Snaith, H. J. (2014). Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. *Nano letters*, 14(10):5561-5568.
 34. Malinauskas, T., Tomkute-Luksiene, D., Sens, R., Daskeviciene, M., Send, R., Wonneberger, H., ... & Getautis, V. (2015). Enhancing thermal stability and lifetime of solid-state dye-sensitized solar cells via molecular engineering of the hole-transporting material spiro-OMeTAD. *ACS applied materials & interfaces*, 7(21):11107-11116
 35. Li, M. H., Hsu, C. W., Shen, P. S., Cheng, H. M., Chi, Y., Chen, P., & Guo, T. F. (2015). Novel spiro-based hole transporting materials for efficient perovskite solar cells. *Chemical Communications*, 51(85):15518-15521.
 36. Shi, J., Dong, J., Lv, S., Xu, Y., Zhu, L., Xiao, J., ... & Meng,

- Q. (2014). Hole-conductor-free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: High efficiency and junction property. *Applied Physics Letters*, 104(6):063901.
37. Ku, Z., Rong, Y., Xu, M., Liu, T., & Han, H. (2013). Full printable processed mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells with carbon counter electrode. *Scientific reports*, 3.
38. Zhou, H., Shi, Y., Dong, Q., Zhang, H., Xing, Y., Wang, K., ... & Ma, T. (2014). Hole-conductor-free, metal-electrode-free $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ heterojunction solar cells based on a low-temperature carbon electrode. *The journal of physical chemistry letters*, 5(18):3241-3246.
39. Mei, A., Li, X., Liu, L., Ku, Z., Liu, T., Rong, Y., ... & Grätzel, M. (2014). A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 345(6194): 295-298.
40. Li, X., Tschumi, M., Han, H., Babkair, S. S., Alzubaydi, R. A., Ansari, A. A., ... & Grätzel, M. (2015). Outdoor Performance and Stability under Elevated Temperatures and Long-Term Light Soaking of Triple-Layer Mesoporous Perovskite Photovoltaics. *Energy Technology*, 3(6):551-555.
41. Unger, E. L., Hoke, E. T., Bailie, C. D., Nguyen, W. H., Bowring, A. R., Heumüller, T., ... & McGehee, M. D. (2014). Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(11):3690-3698.
42. Snaith, H. J., Abate, A., Ball, J. M., Eperon, G. E., Leijtens, T., Noel, N. K., ... & Zhang, W. (2014). Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *The journal of physical chemistry letters*, 5(9):1511-1515.
43. Brivio, F., Walker, A. B., & Walsh, A. (2013). Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles. *Apl Materials*, 1(4):042111.
44. Blank, H., & Amelinckx, S. (1963). Direct observation of ferroelectric domains in barium titanate by means of the electron microscope. *Applied Physics Letters*, 2(7):140-142.
45. Tress, W., Marinova, N., Moehl, T., Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2015). Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field. *Energy & Environmental Science*, 8(3):995-1004.
46. Zhang, Y., Liu, M., Eperon, G. E., Leijtens, T. C., McMeekin, D., Saliba, M., ... & Johnston, M. B. (2015). Charge selective contacts, mobile ions and anomalous hysteresis in organic-inorganic perovskite solar cells. *Materials Horizons*, 2(3):315-322
47. Walsh, A., Scanlon, D. O., Chen, S., Gong, X. G., & Wei, S. H. (2015). Self-Regulation Mechanism for Charged Point Defects in Hybrid Halide Perovskites. *Angewandte Chemie*, 127(6): 1811-1814.
48. Azpiroz, J. M., Mosconi, E., Bisquert, J., & De Angelis, F. (2015). Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. *Energy & Environmental Science*, 8(7):2118-2127.
49. Eames, C., Frost, J. M., Barnes, P. R., O'regan, B. C., Walsh, A., & Islam, M. S. (2015).
50. Haruyama, J., Sodeyama, K., Han, L., & Tateyama, Y. (2015). First-principles study of ion diffusion in perovskite solar cell sensitizers. *Journal of the American Chemical Society*, 137(32): 10048-10051.
51. Xiao, Z., Yuan, Y., Shao, Y., Wang, Q., Dong, Q., Bi, C., ... & Huang, J. (2015). Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices. *Nature materials*, 14(2): 193-198.
52. Yuan, Y., Chae, J., Shao, Y., Wang, Q., Xiao, Z., Centrone, A., & Huang, J. (2015). Photovoltaic switching mechanism in lateral structure hybrid perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 5(15).
53. Leijtens, T., Hoke, E. T., Grancini, G., Slotcavage, D. J., Eperon, G. E., Ball, J. M., ... & McGehee, M. D. (2015). Mapping Electric Field-Induced Switchable Poling and Structural Degradation in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Films. *Advanced Energy Materials*, 5(20).