

알킬 사슬이 긴 유기 양이온이 도입된 고효율/고안정성 페로브스카이트 태양전지

정민수[†]

동의대학교 화학환경공학부
(2022년 1월 2일 접수, 2022년 1월 14일 수정, 2022년 1월 14일 채택)

Long Organic Cation-modified Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Stability

Minsu Jung[†]

School of Chemical & Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, South Korea
(Received January 2, 2022; Revised January 14, 2022; Accepted January 14, 2022)

초 록

무-유기 페로브스카이트 태양전지는 2009년 3.8%에서 2020년 25.5%로 급격한 광전변환효율 상승으로 실리콘 태양전지의 효율과 경쟁할 수준이 되었다. 하지만, 페로브스카이트의 구성성분 중 유기양이온인 메틸암모늄의 열화에 대한 취약성으로 인해 태양전지 소자의 안정성은 여전히 부족하여 상업화에 걸림돌이 되고 있다. 본 연구에서는 태양전지 소자의 광전변환효율의 감소를 최소화하면서 수분 안정성 향상을 위해 열화에 취약한 메틸암모늄의 일부를 소수성의 알킬 사슬이 긴 옥틸암모늄으로 소량 부분 도입하였다. 푸리에 변환 적외선 흡수분광법과 자외선-가시광선 흡수분광법을 이용하여 옥틸암모늄이 페로브스카이트 결정 내에 도입되었음을 확인하였다. 또한, 옥틸암모늄이 소량 부분 도입된 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율은 16.6%로 기존 페로브스카이트 태양전지(18.5%)에 비해 소폭 감소하였지만, 수분 안정성을 나타내는 접촉각은 57.0°에서 72.2°로 크게 향상되었음을 확인하였다. 본 연구는 소수성의 알킬 사슬이 긴 유기 양이온을 도입하여 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율과 수분 안정성을 동시에 만족시키는 페로브스카이트 조성 기술 전략을 제공하고 있다.

Abstract

Inorganic-organic hybrid perovskite solar cells have demonstrated considerable improvements, reaching 25.5% of certified power conversion efficiency (PCE) in 2020 from 3.8% in 2009 comparable to silicon photovoltaics. However, there remains important concern on the stability of perovskite solar cells under environmental conditions that should be solved prior to commercialization. In order to overcome the problem, we have introduced a small amount of octylammonium iodide with longer alkyl chain than volatile methylammonium iodide into MAPbI₃ perovskites. The presence of octylammonium into perovskites were confirmed using Fourier-transform infrared spectroscopy and UV-visible spectroscopy. Moreover, octylammonium-modified perovskite solar cells showed a PCE of 16.6% and enhanced moisture stability with an increased contact angle of 72.2° from 57.0°. This work demonstrated the importance of perovskite compositional engineering for improving efficiency and stability.

Keywords: Perovskite solar cells, Organic cation, Efficiency, Stability

1. 서 론

무-유기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지 분야에서 2009년 3.8% 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE)이 발표된 이래 2020년 공인인증 세계최고효율 25.5%를 기록한 괄목한 만한 성과가 보고되었다[1~3]. 하지만, 급격한 광전변환효율의 상승에도 불구하고, 실제 태양전지가 사용되는 환경(빛, 열, 수분, 산소)에 노출 시 불안정

하다는 단점으로 인해 아직 상용화가 되기에는 부족함이 있다. 페로브스카이트(MAPbI₃) 소재의 불안정성은 유기 양이온인 메틸암모늄 이온의 흡습성으로 인해 공기 중에 포함되어 있는 수분과 접촉하게 되면 페로브스카이트 소재의 분해가 촉진된다. 또한 메틸암모늄 이온의 휘발 특성으로 인해 열에 취약하다는 문제가 있다. 이러한 페로브스카이트(MAPbI₃)의 불안정성을 극복하기 위하여 소수성의 긴 알킬 사슬을 가진 뷰틸암모늄 (BA=butylammonium), 파이렌-O-프로필암모늄(PPA=pyrene-O-propylammonium), 페닐에틸암모늄(PEA=phenylethylammonium)과 같은 유기 양이온을 도입함으로써 수분 안정성을 확보하기 위한 연구가 진행되어왔다[4-7]. 그러나, 알킬 사슬이 짧은 기존 유기 양이온(MA=methylammonium, FA=formamidinium) 대신 소수성의 긴 알킬 사슬을 가진 유기 양이온을 도입하여 페로브스카이트 박

[†] Corresponding Author: Dong-Eui University
School of Chemical & Environmental Engineering, Busan 47340, South Korea
Tel: +82-51-890-1733 e-mail: mjung@deu.ac.kr

막을 제조하면 $APbX_3$ 화학식을 가진 3차원 구조가 아닌 A_2MX_4 (A =유기 양이온 또는 Cs ; $M=Pb^{2+}$, Sn^{2+} ; $X=halide$)을 가지는 2차원 결정 구조가 생성되게 된다. 긴 알킬 사슬의 소수성으로 인해 수분 안정성은 향상되지만 2차원 구조로 인해 밴드갭 에너지가 증가되어 광흡수 특성이 저하되고 이것은 곧 전하 운반체(전자-홀) 생성 능력이 감소하게 된다. 또한, 긴 알킬 사슬의 유기 양이온이 무기물 $[Pb_6]^{4+}$ 의 팔면체 unit 사이에 들어가지 못하고 $[Pb_6]^{4+}$ 의 팔면체 unit으로 이루어진 무기물 층과 층 사이에 위치하면서 박막 결정이 형성된다. 이로 인해 페로브스카이트 결정의 그레인 사이즈가 감소하게 된다. 밴드갭 에너지의 증가로 전하운반체 생성 능력과 그레인 사이즈의 감소는 광전변환효율의 급격한 저하가 발생하게 된다. 이를 해결하기 위해 기존 유기 양이온(MA)을 전체 대체하는 대신에 알킬 사슬이 긴 유기 양이온(뷰틸암모늄, 헥실암모늄, 아이도에틸암모늄, 페닐에틸암모늄 등)을 알킬 사슬이 짧은 메틸암모늄과 혼합하여 $(R-NH_3)_2A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ 화학식(n 은 무기물, $[MX_6]^{4+}$ 층의 숫자)을 가지는 2차원/3차원 복합 구조의 페로브스카이트 태양전지가 보고되고 있지만[8-11], 여전히 태양전지 소자의 광전변환효율과 안정성을 동시에 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다.

본 연구에서는 기존에 사용되고 있는 짧은 알킬 사슬의 메틸암모늄에 뷰틸암모늄이나 페닐에틸암모늄보다 더 긴 알킬 사슬을 가진 옥틸암모늄을 혼합 도입함으로써 메틸암모늄과 옥틸암모늄이 혼합된 2차원/3차원 결정 구조의 페로브스카이트($OA_2MA_9Pb_{10}I_{29}$, $n=10$) 박막을 제조하였다. 이러한 페로브스카이트의 차원 혼합 결정 구조로 인해 밴드갭 에너지 증가가 최소화되어 전자-정공 생성 능력의 급격한 저하를 막을 수 있게 된다. 그 결과, 2차원/3차원 페로브스카이트($OA_2MA_9Pb_{10}I_{29}$, $n=10$) 태양전지는 3차원 페로브스카이트(MAPbI₃) 태양전지(18.5%)와 비교할 만한 광전변환효율(16.6%)을 확인하였을 뿐 만 아니라 결정 구조 내 소수성의 옥틸암모늄 존재로 수분 안정성이 월등히 향상되는 결과를 확인하였다.

2. 실험

2.1. 페로브스카이트 태양전지 소자 제작

치밀한 TiO_2 층[blocking(bl)- TiO_2]을 도포하기 위해 에탄올에 1:10 부피 비율로 희석된 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) 용액 500 mL를 450°C에서 열처리되고 있는 Fluorine-doped tin oxide (FTO) 유리 기판 위에 스프레이를 이용하여 도포한다. 도포가 끝나면 FTO 유리 기판의 온도를 상온으로 떨어뜨린 후 평균 입자 크기가 50 nm인 TiO_2 페이스트를 유리 기판 위에 스핀 코팅 공정(50초 동안 1,500 rpm)으로 도포한다. 그 후 코팅된 TiO_2 층[mesoporous(mp)- TiO_2]에 존재하는 유기물을 제거하기 위해 500°C에서 1시간 동안 열처리를 진행한다. 페로브스카이트 광활성층을 코팅하기 위해 4:1 부피 비율로 혼합되어 있는 dimethylformamide (DMF)와 dimethyl sulfoxide (DMSO) 용매에 0.105 M OAI (octylammonium iodide), 0.293 M MAI (methylammonium iodide), 0.945 M PbI_2 를 녹인 용액을 상온에서 약 30분간 교반시킨 후 메조포러스 TiO_2 층(mp- TiO_2)이 도포된 FTO 유리 기판위에 15초간 1000 rpm 후 5000 rpm인 스핀 공정 조건으로 코팅한다. 마지막 5000 rpm으로 10초가 지날 때 solvent engineering을 위해 안티용매인 diethyl ether를 기판 위에 떨어뜨린다. 곧바로 스핀을 멈추고 광활성층인 페로브스카이트 박막의 결정화를 위해 150°C에서 10분간 열처리를 진행한다. 다음 공정으로 유기 홀 전도사슬 poly(bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine) (PTAA)를 톨루엔 용

매에 녹인 용액(10 mg/mL)을 준비한다. 이 PTAA 용액에 첨가제인 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI)를 acetonitrile 용매에 녹인 용액(170 mg/mL)과 4-tert-butylpyridine (tBP) 7.5 μ L을 혼합한다. 혼합된 PTAA 용액을 기판위에 떨어뜨린 후 30초간 3000 rpm 조건으로 코팅한다. 그 후 열증착장비를 이용하여 금 전극을 도포하는 것으로 페로브스카이트 태양전지 소자가 제작된다. 옥틸암모늄이 도입된 MAPbI₃ 페로브스카이트 태양전지는 FTO/bl- TiO_2 /mp- TiO_2 /perovskite/PTAA/Au의 구조로 되어 있다.

2.2. 특성 분석

페로브스카이트 광활성층의 표면 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진은 Tescan사의 Mira 3 LMU FEG를 이용하여 측정하였다. 페로브스카이트 박막의 결정 구조는 Rigaku사의 Smartlab X-선 회절 분석(X-ray Diffraction)기를 사용하여 분석하였다. 페로브스카이트 내 소수성의 알킬 사슬이 긴 옥틸 암모늄의 존재는 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR spectrometer, Varian 670-IR)를 이용하여 측정하였다. 페로브스카이트의 밴드갭 에너지는 자외선-가시광선 분광기(UV-visible spectrophotometer, Shimadzu UV-2600)를 이용하여 측정하였다. 옥틸 암모늄이 소량 부분 도입되어 제조된 페로브스카이트 태양전지의 전기적 특성을 나타내는 전류밀도-전압 곡선(J-V)은 450 W Xenon 램프와 AM 1.5G 필터가 장착된 솔라 시뮬레이터 시스템을 사용하여 측정하고 Keithley 2420 source meter를 이용하여 기록하였다. 페로브스카이트 박막의 수분 안정성을 평가하기 위해 접촉각 측정기(contact angle, Phoenix 300)를 이용하여 초순수를 페로브스카이트 박막 위에 적하한 후에 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

옥틸암모늄이 소량 부분 도입된 페로브스카이트($OA_2MA_9Pb_{10}I_{29}$) 태양전지의 구조는 Figure 1(a)에서 보여준다. Figure 1(b), (c)는 저온 용액 공정으로 제조한 옥틸암모늄이 소량 부분 도입된 페로브스카이트($OA_2MA_9Pb_{10}I_{29}$) 박막(FTO/bl- TiO_2 /mp- TiO_2 /perovskite 구조)의 측면과 상부 표면 주사 전자 현미경(SEM) 사진들이다. 측면 SEM 사진을 통해 페로브스카이트 층의 두께가 약 400 nm임을 확인하였고, 상부 SEM 사진을 통해 그레인 사이즈가 100 nm 이하라는 것을 확인할 수 있었다. 페로브스카이트 그레인 사이즈가 작은 이유는 소수성의 긴 알킬 사슬인 옥틸암모늄이 페로브스카이트 결정 내 무기물인 $[Pb_6]^{4+}$ slab 사이에 소량 부분적으로 도입되는 것에 기인한다. 메틸암모늄처럼 알킬 사슬이 짧으면 $[Pb_6]^{4+}$ unit 사이 사이에 존재하지만, 메틸암모늄보다 긴 알킬 사슬의 경우에는 $[Pb_6]^{4+}$ unit 사이에 들어가지 못하고 $[Pb_6]^{2+}$ slab 사이에 들어가게 되고, 결국 2차원/3차원의 페로브스카이트 결정 구조가 형성되는 것이다. Figure 1(d)와 다른 연구결과에서도 확인되었듯이 이러한 페로브스카이트 그레인 사이즈 감소는 MA보다 긴 알킬 사슬이 소량 부분 도입되면 특징적으로 나타난다[12]. 박막의 모폴로지 뿐만 아니라, X-선 회절 분석법(X-ray diffraction, XRD)을 이용하여 옥틸암모늄이 소량 부분 도입된 페로브스카이트 박막의 결정 특성 변화를 확인해 보았다. Figure 2에서 보는 바와 같이 14.3°, 28.6°, 32.1°에서 XRD 피크가 확인되었는데, 이는 페로브스카이트 (110), (220), (310) 결정면에 기인하는 것으로 보고 있다. 또한, F라고 표시된 26.4°, 37.6°, 51.4°에서 XRD 피크는 FTO 유리기판으로부터 발생된 것이다. XRD 결과로부터 옥틸암모늄이 소량 부분 도입된 페로브스카이트의 3차원 결정 구조를 확인할 수 있었다. 메틸암모

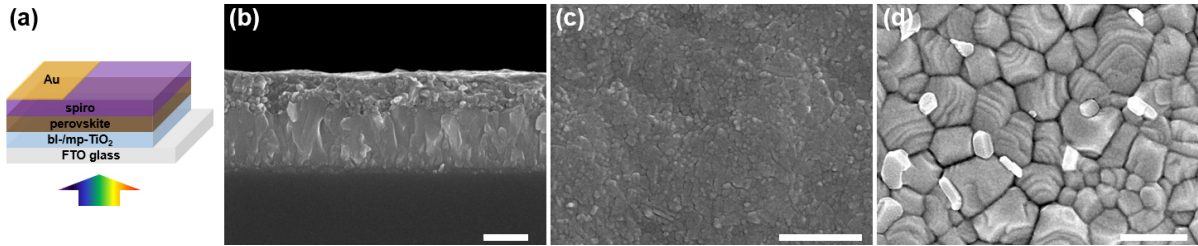


Figure 1. (a) Device structure of the perovskite solar cells, (b) cross-sectional view and (c) top-view scanning electron microscope (SEM) images of $\text{OA}_2\text{MA}_9\text{Pb}_{10}\text{I}_{29}$ perovskite film on mesoporous(mp)- TiO_2 /blocking(bl)- TiO_2 /FTO glass. (d) top-view SEM image of MAPbI_3 film is included as a control. Scale bar on the images is 500 nm in length.

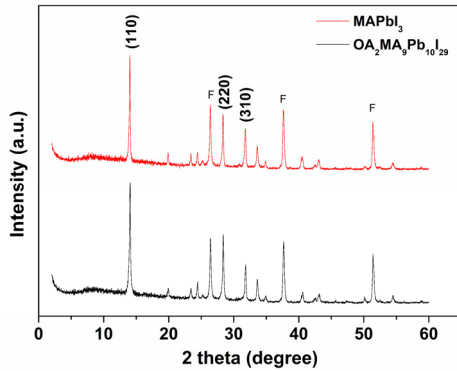


Figure 2. XRD pattern for $\text{OA}_2\text{MA}_9\text{Pb}_{10}\text{I}_{29}$ perovskite film. MAPbI_3 perovskite film is included as a control.

높이 많은 조건에서 알킬 사슬이 긴 유기 양이온이 소량 부분 소량 부분 도입되는 경우 XRD 결과에서는 일반적인 3차원 결정구조가 나타난다는 사실은 다른 연구결과에서도 확인된다[13,14].

옥틸암모늄이 페로브스카이트 물질에 도입되었는지 여부를 확인하기 위하여 푸리에 변환 적외선 흡수분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)이 사용되었다. Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 2차원/3차원 페로브스카이트 샘플에서 3170 cm^{-1} , 3131 cm^{-1} , 2958 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} , 2823 cm^{-1} 에서 두드러진 피크가 확인되었다. 3170 cm^{-1} , 3131 cm^{-1} 에서의 IR 피크는 primary amine의 N-H stretching 진동모드로부터 나타나는 것이고, 메틸암모늄과 옥틸암모늄에 존재하는 primary amine의 존재에 기인하는 것이라고 판단된다. 2958 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} , 2823 cm^{-1} 에서의 IR 피크는 각각 $-\text{CH}_2$ symmetric and asymmetric 진동모드와 $-\text{CH}_3$ symmetric and asymmetric 진동모드로부터 나타난 것이며, 피크 세기도 3차원 페로브스카이트에 비해 강함을 확인할 수 있다. 이 FTIR 결과로부터 메틸암모늄만 존재하는 3차원 페로브스카이트에 비해 알킬 사슬 길이가 훨씬 더 긴 옥틸암모늄이 메틸암모늄과 같이 존재하는 2차원/3차원 페로브스카이트에서는 sp^3 C-H 진동모드가 더 강하다는 것을 알 수 있다.

옥틸암모늄이 페로브스카이트에 도입되었는지 여부를 확인하기 위한 추가 실험으로 자외선-가시광선 흡수 분광법(UV-visible spectroscopy)을 이용하였다. Figure 3(b)는 자외선-가시광선 흡수 측정 결과이며, x축은 광자 에너지($h\nu$), y축은 $(\alpha h\nu)^2$ 을 나타낸 것이다. 여기서, h 는 플랑크 상수(Planck constant), ν 는 광자의 주파수(photon's frequency), α 는 자외선-가시광선 투과 결과로부터 얻어진 흡수 계수(absorption coefficient)이다. 자외선-가시광선 흡수 곡선에서 onset의

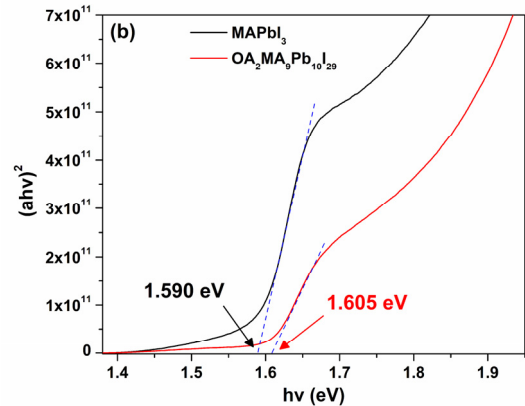
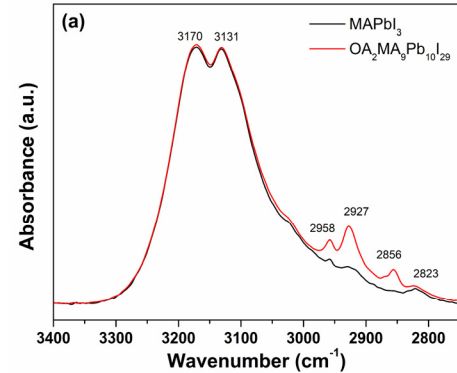


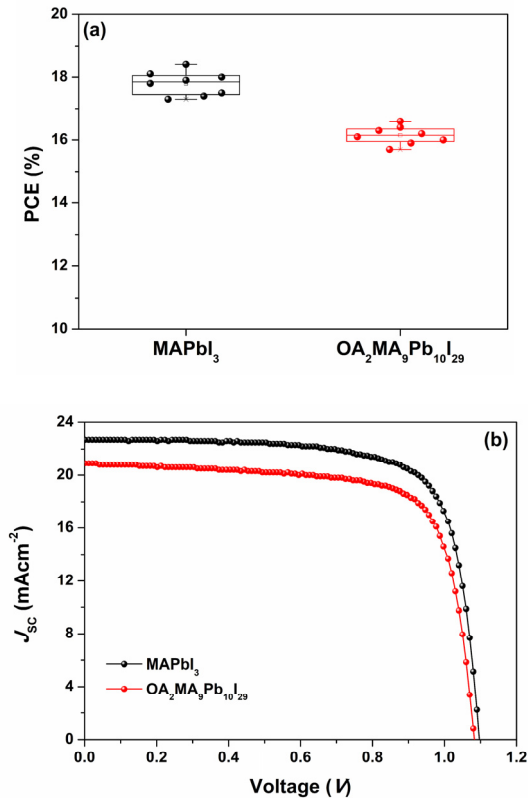
Figure 3. (a) Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra and (b) UV-visible absorption spectra plotted as $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$) for $\text{OA}_2\text{MA}_9\text{Pb}_{10}\text{I}_{29}$ perovskite. MAPbI_3 perovskite is included as a control.

선형 영역을 0까지 외삽하여 각 샘플의 밴드갭 에너지를 구하였다. 비교 샘플인 옥틸암모늄이 도입되지 않은 페로브스카이트의 밴드갭 에너지는 1.590 eV 로 계산되어 졌으며 기존에 보고된 MAPbI_3 페로브스카이트의 밴드갭 에너지 수치와 유사하다[15,16]. 반면, 옥틸암모늄이 도입된 페로브스카이트의 밴드갭 에너지가 1.605 eV 로 계산되어 졌다. 이 결과는 3차원 결정구조를 가진 MAPbI_3 내 옥틸암모늄이 소량 부분 도입되어 2/3차원의 혼합 결정구조를 가진 페로브스카이트가 형성되었음을 말해주고 있다.

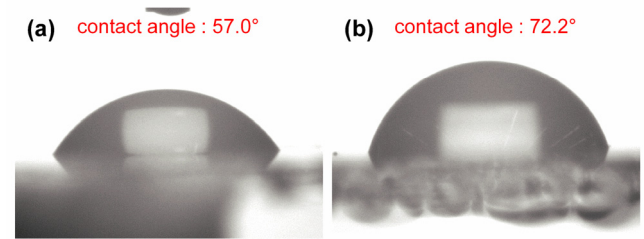
Figure 4(a)는 옥틸암모늄이 도입된 페로브스카이트($\text{OA}_2\text{MA}_9\text{Pb}_{10}\text{I}_{29}$)와 도입되지 않은 페로브스카이트(MAPbI_3) 태양전지의 광전변환효율을 보여주고 있다. 각각 8개의 태양전지 소자의 효율을 평가하였는데

Table 1. Photovoltaic Parameters of the best Performing Perovskite Solar Cells

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mAcm^{-2})	FF (%)	PCE (%)
MAPbI ₃	1.09	22.7	74.3	18.5
OA ₂ MA ₉ Pb ₁₀ I ₂₉	1.08	20.9	74.0	16.6

**Figure 4. (a) Histograms with normal distribution of photovoltaic performance from OA₂MA₉Pb₁₀I₂₉ and MAPbI₃ perovskite solar cells, respectively. (b) J-V characteristics of the corresponding devices with their best efficiencies.**

옥틸암모늄이 도입되지 않는 페로브스카이트는 평균 효율 17.88%로 확인되고, 옥틸암모늄이 도입된 소자에서는 평균 효율 16.55%로 신뢰도가 높은 재현성을 보여주고 있다. 옥틸암모늄이 도입된 소자에서 옥틸암모늄이 도입되지 않은 샘플보다 효율 감소가 일어나는데, 이는 재료의 특성 분석 결과에서 알 수 있듯이 옥틸암모늄이 다량 도입되면 낮은 결정성 그리고 페로브스카이트의 밴드갭 에너지의 증가로 인한 광흡수능력의 저하에 기인한 것이라 생각된다. Figure 4(b)는 옥틸암모늄이 도입된 페로브스카이트와 도입되지 않는 페로브스카이트 (MAPbI₃) 태양전지의 전류밀도-전압 (J-V) 곡선을 나타내고, Table 1은 전류밀도-전압 곡선으로부터 얻은 성능지수를 나타낸다. 옥틸암모늄이 도입된 페로브스카이트(OA₂MA₉Pb₁₀I₂₉)의 최대 성능 지수는 개방전압(V_{oc})이 1.08V(MAPbI₃는 1.09V), 단락 전류(J_{sc})는 20.9 mAcm^{-2} (MAPbI₃는 22.7 mAcm^{-2}), 충전율(FF)은 74.0% (MAPbI₃는 74.3%)로 최고 효율 16.6% (MAPbI₃는 18.5%)로 확인되었다. MAPbI₃의 메틸암모늄보다 알킬 사슬 길이가 긴 옥틸암모늄이 소량 부분 도입된 페로브스카이트 태양전지 소자의 광전변환효율이 1.9% 소폭 감소하였음

**Figure 5. Images of contact angle of (a) MAPbI₃, (b) OA₂MA₉Pb₁₀I₂₉.**

을 확인하였다. 아울러, 실용화 측면에서 수분 안정성을 확인하기 위해 접촉각 평가를 진행하였다. 옥틸암모늄이 소량 부분 도입된 페로브스카이트(OA₂MA₉Pb₁₀I₂₉) 박막과 옥틸암모늄이 도입되지 않은 페로브스카이트(MAPbI₃) 박막층 위에 초순수(Deionized water)를 떨어트리 접촉각을 측정하였다. Figure 5에서 보는 바와 같이 옥틸암모늄이 도입되지 않는 페로브스카이트 박막층은 초순수와 접촉각이 57.0°, 옥틸암모늄이 소량 부분 도입된 페로브스카이트 박막층은 72.2°의 접촉각이 측정되었다. 옥틸암모늄이 소량 부분 도입된 페로브스카이트 박막층의 접촉각 증가(57.0°에서 72.2°)는 옥틸암모늄이 소량 부분 도입되면 광전변환효율이 소폭 감소하지만 알킬 사슬 길이가 긴 소수성의 특성으로 상업화의 중요한 이슈인 장기 안정성을 향상시키는 중요한 인자임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 페로브스카이트 구성성분 중 수분에 취약하고 휘발성이 강한 메틸암모늄을 소수성의 알킬 사슬이 긴 옥틸암모늄으로 부분 도입하여 태양전지 소자의 광전변환효율의 감소를 최소화하면서 수분 안정성을 향상시키는 연구를 진행하였다. 퓨리에 변환 적외선 흡수분광법을 이용하여 옥틸암모늄 중 긴 알킬 사슬의 진동 운동(sp^3 C-H stretching)에 해당하는 2800~3000 cm^{-1} 에서 피크를 통해 페로브스카이트 내에 옥틸암모늄이 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 자외선-가시광선 흡수분광법을 이용하여 옥틸암모늄이 부분 도입된 페로브스카이트의 밴드갭 에너지가 증가(1.590 eV에서 1.605 eV)하였고, 이를 통해 옥틸암모늄이 페로브스카이트 내에 도입되었음을 추가로 확인할 수 있었다. 옥틸암모늄이 부분 도입된 페로브스카이트 태양전지의 효율은 16.6%로 기존보다 소폭 감소하였지만, 소자의 수분 안정성을 나타내는 옥틸암모늄이 소량 부분 도입된 페로브스카이트 박막층의 접촉각은 크게 증가(57.0°에서 72.2°)하였음을 확인하였다. 본 연구는 소수성의 알킬 사슬이 긴 유기 양이온을 도입하여 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율과 수분 안정성을 동시에 만족시키는 페로브스카이트 조성 기술의 중요성을 보여주고 있다

감 사

이 성과는 2019년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2016R1A6A3A11930303).

References

1. A. Kojima, K. Teshima, T. Shirai, and T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic

- Cells, *J. Am. Eng. Soc.*, **131**, 6050-6051 (2009).
2. <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, as of 29th December (2021).
 3. H. Min, D. Y. Lee, J. Kim, G. Kim, K. S. Lee, J. Kim, M. J. Paik, Y. K. Kim, K. S. Kim, M. G. Kim, T. J. Shin, and S. I. Seok, Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes, *Nature*, **598**, 444-450 (2021).
 4. I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M. D. McGehee, and H. I. Karunadasa, A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11232-11235 (2014).
 5. D. H. Cao, C. C. Stoumpos, O. K. Farha, J. T. Hupp, and M. G. Kanatzidis, 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7843-7850 (2015).
 6. H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, C. C. Stoumpos, R. Asadpour, and A. D. Mohite, High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells, *Nature*, **536**, 312-316 (2016).
 7. J. V. Passarelli, D. J. Fairfield, N. A. Sather, M. P. Hendricks, H. Sai, C. L. Stern, and S. I. Stupp, Enhanced Out-of-Plane Conductivity and Photovoltaic Performance in n = 1 Layered Perovskites through Organic Cation Design, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 7313-7323 (2018).
 8. L. N. Quan, M. Yuan, R. Comin, O. Voznyy, E. M. Beauregard, and E. H. Sargent, Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 2649-2655 (2016).
 9. Y. Hu, J. Schlipf, M. Wussler, M. L. Petrus, W. Jaegermann, and P. Docampo, Hybrid Perovskite/Perovskite Heterojunction Solar Cells, *ACS Nano*, **10**, 5999-6007 (2016).
 10. T. M. Koh, V. Shanmugam, J. Schlipf, L. Oesinghaus, P. Müller-Buschbaum, N. Ramakrishnan, V. Swamy, N. Mathews, P. P. Boix, and S. G. Mhaisalkar, Nanostructuring Mixed-Dimensional Perovskites: A Route Toward Tunable, Efficient Photovoltaics, *Adv. Mater.*, **28**, 3653-3661 (2016).
 11. R. Hamaguchi, M. Yoshizawa-Fujita, t. Miyasaka, H. Kunugita, K. Ema, Y. Takeoka, and M. Rikukawa, Formamidine and cesium-based quasi-twodimensional perovskites as photovoltaic absorbers, *Chem. Commun.*, **53**, 4366-4369 (2017).
 12. M. Jung, T. J. Shin, J. Seo, G. Kim, and S. I. Seok, Structural features and their functions in surfactant-armoured methylammonium lead iodide perovskites for highly efficient and stable solar cells, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 2188-2197 (2018).
 13. G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, and M. K. nazeeruddin, One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering, *Nat. Commun.*, **8**, 15684-15691 (2017).
 14. F. Yang, P. Zhang, M. A. Kamarudin, G. Kapil, T. Ma, and S. Hayase, Addition Effect of Pyreneammonium Iodide to Methylammonium Lead Halide Perovskite-2D/3D Heterostructured Perovskite with Enhanced Stability, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1804856-1804861 (2017).
 15. G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 982-988 (2014).
 16. M. A. Green, Y. Jiang, A. M. Soufiani, and A. Ho-Baillie, Optical Properties of Photovoltaic Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 4774-4785 (2015).

Authors

Minsu Jung; Ph.D., Assistant Professor, School of Chemical & Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, South Korea; mjung@deu.ac.kr