

비화학양론적 전구체 조성 조절을 통한 페로브스카이트 태양전지의 개방전압 향상

윤희선^{1,2)} · 장윤희¹⁾ · 이도권^{1,2)*}

¹⁾광전하이브리드연구센터, 한국과학기술연구원, 서울특별시, 02792

²⁾나노-정보융합전공, 과학기술연합대학원대학교, 대전광역시, 34113

Enhancement in Open-circuit Voltage of Methylammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells Via Non-stoichiometric Precursor

Hee-Sun Yun^{1,2)} · Yoon Hee Jang¹⁾ · Doh-Kwon Lee^{1,2)*}

¹⁾Photo-electronic Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 02792, Korea

²⁾Division of Nano and Information Technology, KIST school, Korea University of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

Received January 31, 2018; Revised February 21, 2018; Accepted March 5, 2018

ABSTRACT: The interest in perovskite solar cells has been skyrocketed owing to their rapid progress in efficiency in recent years. Here, we report the effect of non-stoichiometry in the methylammonium lead trihalide (MAPbI₃) precursors used in a solution process with different MAI : PbI₂ ratios of 1 : 0.96, 1 : 1.10, 1 : 1.15, and 1:1.20. With an increase in the PbI₂ content, the PbI₂ secondary phase was found to form at grain boundary region of perovskite thin films, as evidenced by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). In terms of device performance, open-circuit voltage in particular is significantly improved with increasing the molar ratio of PbI₂, which is possibly ascribed to the reduction in recombination sites at grain boundary of perovskite and hence the prolonged life time of light-generated carriers according to the reported. As a result, the PbI₂-excess devices exhibited a higher power conversion efficiency compared to the MAI-excess ones.

Key words: perovskite, MAPbI₃, methylammonium lead halide, solar cell, open-circuit voltage

1. 서론

최근, 유기-무기 페로브스카이트 태양전지는 저가의 용액공정을 기반으로 하면서도 높은 광전변환효율을 선보이며 단기간 내에 폭발적인 관심을 끌게 되었다. 페로브스카이트 태양전지는 무기 원소와 유기 분자로 구성되어, ABX₃(A와 B는 양이온, X는 음이온)의 페로브스카이트 결정구조를 갖는 할로젠 화합물을 기반으로 한다. 2009년 처음으로 일본의 Miyasaka 연구팀¹⁾에서 염료감응 태양전지의 다공성 TiO₂층에 유기염료 대신 MAPbI₃와 MAPbBr₃(MA는 methylammonium, CH₃NH₃⁺)를 적용하여 3.8%의 효율을 보고한 이후, 많은 연구자들이 소자의 구조, 박막의 모폴로지 제어, 원소 치환 혹은 전하수송층 개발 등을 통해 효율을 향상시키기 위한 다양한 시도를 하고 있고, 단기간

내에 22.7%의 높은 광전변환 효율²⁾이 보고되었다.

페로브스카이트 태양전지 구조로는 수 마이크로미터 두께의 다공성 TiO₂ 입자 표면에 페로브스카이트 물질을 도포하여 제조하는 감응형 태양전지³⁾, 기존 감응형 태양전지에서 다공성 TiO₂층을 Al₂O₃로 대체하고 정공 수송물질인 액상 전해질 대신 Spiro-MeOTAD 로 기공을 채우는 메조스코픽 구조⁴⁾, 메조스코픽 구조에서 Spiro-MeOTAD 대신 기공을 모두 페로브스카이트 물질로 완전히 채워, 다공성 층 위에 존재하는 섬 형태의 페로브스카이트와 기공을 채우는 페로브스카이트가 연결된 필러 구조의 이중층 구조⁵⁾, 그리고 페로브스카이트 자체의 전하 수송 특성을 이용하여 전자수송 역할을 하는 다공성 Al₂O₃ 혹은 TiO₂ 막을 없앤 평판 구조⁶⁾가 있다. 하지만 다공성 막을 전하수송물질로 사용하는 감응형, 메조스코픽, 필러 구조의 경우, 높은 광전변환 효율을 보인다는 장점이 있지만, 400°C 이상의 고온 열처리를 필요로 하여 공정비용 절감이 어렵다는 단점이 있다⁷⁾. 이

*Corresponding author: dklee@kist.re.kr

로 인해, 저온공정이 가능하여 공정비용 절감효과를 기대할 수 있는 평판 구조의 페로브스카이트 태양전지가 주목을 받고 있다.

페로브스카이트 물질이 진성(intrinsic) 특성을 띤다고 볼 때, 투명전극 위에 전자수송물질을 형성시키고 그 위에 페로브스카이트 광흡수층과 정공수송물질이 형성된 구조를 (n-type)-i-(p-type), 즉, n-i-p 구조라고 볼 수 있다. 앞서 언급한 대로, 다공성 막의 형성으로 인해 공정단계 절감이 어렵기 때문에, 저가공정을 지향하기 위해 Al_2O_3 와 TiO_2 등 다공성막을 없앤 n-i-p 평판 구조의 태양전지^{8,9)}가 활발히 연구되었지만, 전류밀도-전압 곡선 측정 시 생기는 이력(hysteresis)¹⁰⁾ 문제로 인해 정확한 효율 측정이 어렵다는 문제가 대두되었다. 이에 따라, 모든 공정이 용액공정이기 때문에 저온공정이 가능하면서도 이력문제가 개선된 p-i-n 평판 구조의 페로브스카이트 태양전지¹¹⁻¹⁷⁾가 활발히 연구되고 있다.

p-i-n 페로브스카이트 태양전지 효율을 증가시키기 위한 시도는 다양하게 보고¹¹⁻¹⁷⁾되었는데, 모든 시도들은 궁극적으로 광학 손실과 열적손실을 최소화하면서도, 빛에 의해 생성된 전자-정공 쌍의 재결합을 방지하여 수집 확률을 증가시키는 방향성을 가지고 있다.

본 연구는 $MAPbI_3$ 기반의 페로브스카이트 광흡수층의 양이온 전구체 조성을 비화학양론적으로 조절함으로써(MAI : PbI_2 = 1 : x, $0.96 \leq x \leq 1.20$), 양이온 전구체 조성이 태양전지 광전 인자에 미치는 영향을 밝히기 위한 목적을 가지고 진행되었다. 그 결과, PbI_2 -excess한 전구체를 사용한 경우, PbI_2 가 페로브스카이트 결정립의 경계에 2차상을 형성함과 동시에 페로브스카이트의 결정립 크기를 증가시키는 관측되었다. 또한, 과잉의 PbI_2 는 태양전지의 효율에 영향을 미치는 인자 중 개방전압과 단락전류, 특히 개방전압의 상승에 기여한다는 결과를 얻었다. 이는 PbI_2 가 결정립 경계에 2차상을 형성함으로써, 전자-정공 쌍의 재결합 장소를 passivation 시켜 전하나르개의 life time을 증가시킨다는 기존 보고¹⁸⁻²⁴⁾와 잘 일치하는 결과이다.

2. 실험방법

2.1 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 박막과 소자 제조

페로브스카이트 광흡수층은 indium tin oxide (ITO)가 코팅된 유리기판($2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$, $20 \Omega \text{ sq}^{-1}$) 위에 제조되었다. ITO 기판을 아세톤, 에탄올, 그리고 isopropyl alcohol (IPA) 로 각 단계 당 10분 씩 초음파 세척하였고, 추가적으로 자외선 오존 세정장치를 이용하여 20분 간 세척하였다. 정공수송층 제조를 위해 (3,4-ethylene dioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS, Clevios, P VP AI 4083)을 메탄올에 용해하여 사용하였으며, 4,000 rpm으로 60초 동안 스핀코팅한 후, 질소 분위기의 글러브 박스 내에서 150°C 로 20분 간 열처리하였다. Methylammonium (MA) lead iodide ($MAPbI_3$) 페로브스카이트 박막을 제조하기

위해, γ -butyrolactone (GBL)과 dimethyl sulfoxide (DMSO)의 혼합용액에 MAI와 PbI_2 를 44 wt%의 농도로 용해시켰다. PbI_2 -excess한 비화학양론비가 태양전지의 광전 인자에 어떤 영향을 미치는지를 확인하기 위해, MAI와 PbI_2 몰 비를 1 : 0.96, 1 : 1.10, 1 : 1.15, 1 : 1.20로 변화시켜 박막을 제조하였다. 페로브스카이트 박막을 균일하고 치밀하게 제어하기 위해, PbI_2 -DMSO-MAI의 중간상을 유도하여 빠른 결정화를 늦추는 방법인 비용매적 하법을 선택하였다. 페로브스카이트 전구체 용액을 PEDOT : PSS 정공수송층 위에 1,000 rpm으로 10초 동안 코팅한 후, 연속적으로 4,500 rpm으로 20초 동안 스핀코팅하였다. 두 번째 스핀코팅 단계가 종료되기 전, 비용매물질인 chlorobenzene을 적정량 적하한 후 100°C 로 가열된 핫플레이트 위에서 13분 간 열처리하였다. 전자수송층으로는 3'-H-cyclopropa[1,9][5,6]fullerene- C_{60} -Ih-3'-butanoic acid 3'-phenylmethyl ester (C_{60} PCBM, nano-C-PCBM-BF)이 chlorobenzene에 20 mg mL^{-1} 의 농도로 용해된 용액을 페로브스카이트 광흡수층 위에 2,000 rpm으로 60초 동안 스핀코팅하여 막을 형성시켰고, 이로써 p-i-n구조가 완성되었다. 전자수송층에 의해 수송된 전자를 수집하기 위해 150 nm 두께의 은을 열증착 방법으로 증착하였다.

2.2 특성 분석

MAI와 PbI_2 의 몰 비율을 달리하여 얻어진 페로브스카이트 박막의 표면 모폴로지를 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM)을 이용하여 10 kV의 가속 전압 하에서 관찰하였다. 2차상의 유무와 페로브스카이트 광흡수층의 결정성은 X-ray diffraction (XRD, D/max 2,500, $CuK\alpha$ radiation, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)을 이용하여 분석하였다. 전류밀도-전압 곡선은 Keithley 2400 Sourcemeter와 180 W의 xenon 램프가 장착된 class-A solar simulator (Yamasita Denso, YSS-50A)로 측정하였다. 소자에 가하는 빛의 강도는 AM 1.5G (100 mW cm^{-2})로, National Renewable Energy Laboratory (NREL)에서 제작된 KG-2 filter가 장착된 표준 실리콘 태양전지를 사용하여 빛의 강도를 보정하였다. 페로브스카이트 입자 간 혹은 전자수송물질과 흡수층 사이 등에 있는 커패시터로 인해 전류값이 부정확하게 측정될 수 있으므로, 데이터 포인트 간 100 ms의 시간을 두고 측정하였다. 전류밀도-전압 곡선은 별도의 encapsulation이나 반사방지막 코팅 처리를 하지 않은 채, 상압, 상온에서 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

양이온 전구체의 비화학양론비에 따른 페로브스카이트 흡수층의 X선 회절 분석 결과와 박막 모폴로지를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 도시하였다. MAI : PbI_2 의 몰 비가 1 : 0.96 일 때 페로브스카이트의 주요 회절 peak들이 나타났으며, MAI와 PbI_2 의 몰 비율이 1 : 1.10 보다 큰 경우, PbI_2 상(JCPDS card no. 07-0235)²⁵⁾의

(001) peak이 나타났다^{18,21,22}. 이는 페로브스카이트 결정격자 내에 과잉 PbI₂가 모두 고용되지 않고 PbI₂ 상이 박막 내에 2차상으로 존재함을 의미한다.

Fig. 2의 SEM 결과와 Fig. 3의 결정립 크기분포도로부터 PbI₂의 몰 비가 늘어남에 따라, 페로브스카이트의 결정립의 크기는 커지지만 동시에 작은 크기의 결정립이 결정립계에 나타나는 것이 관찰되었다. 이는 Fig. 1의 XRD 분석에서 확인된 PbI₂로 여겨지는데, SEM, TEM (transmission electron microscopy), XRD 등의 분석을 통해 결정립계에 생성된 작은 결정이 PbI₂ 상임을 밝혀낸 Yang 연구팀¹⁸), Nazeeruddin 연구팀²⁰) 그리고 McLachlan 연구팀²⁴)의 결과와 잘 맞아떨어진다. 결정립계에 형성된 PbI₂ 상은 추후 다들 개방전압의 향상과 관련이 있다. 페로브스카이트 결정의 주요 peak (110)을 확대하면, PbI₂의 몰 비가 $x=0.96$ 일 때 14.32°의 회절각을 갖는 것에 비해, PbI₂의 몰 비가 $x>1$ 일 때 14.28°로 회절각이 낮은 값으로 이동하는 것이 관찰되었다. Bragg의 회절 법칙을 이용하여 tetragonal 상의 격자 상수를 구해보면, $x=0.96$ 일 때 $a=8.74$ Å이던 격자상수가, $x=1.20$ 일 때 $a=8.77$ Å로 커지는 것이 확인되었다. 이는, 과잉의 PbI₂ 중 일부가 페로브스카이트의 ABX₃ 중 B site에 고용됨으로

써, 이온 반경 1.19 Å의 Pb 이온 분율이 높아져 격자상수가 커졌기 때문으로 추정된다.

Fig. 4에 각 MAI : PbI₂의 몰 분율을 달리한 광흡수층을 사용하여 제작한 태양전지 소자의 광전 인자별 통계치를 나타내었다. 그 결과, PbI₂의 몰 분율을 증가시키에 따라 개방전압이 유의미하게 향상되었음을 알 수 있다. 단락전류는 미량 상승하는 경향을 보였고, 충전인자는 감소하는 경향을 보였다. 개방전압 (V_{OC})은 아래 식에 의해 결정된다.

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) [V] \quad (1)$$

여기서, n, k, T, q, I_L, I_0 는 각각 diode ideality factor, 볼츠만 상수, 절대 온도, 단위 전하량, 광 전류, 역포화 전류(reverse saturation current)를 나타낸다. 식 (1)에서 볼 수 있듯이, 개방전압은 열적 평형상태에 있을 때 빛에 의해 발생된 전류(I_L), 전자-정공의 재결합 척도인 역포화 전류(I_0), 그리고 ideality factor (n)에 의해 결정된다. 이 중, 역포화 전류는 소자에 따라 수 배에서 수천 배 혹은 그 이상까지 차이날 수 있으므로, 개방전압은 I_L 와 n 보다는 I_0 에 더 의존적이다. PbI₂의 몰 비율 증가에 따른 개방전압 증가

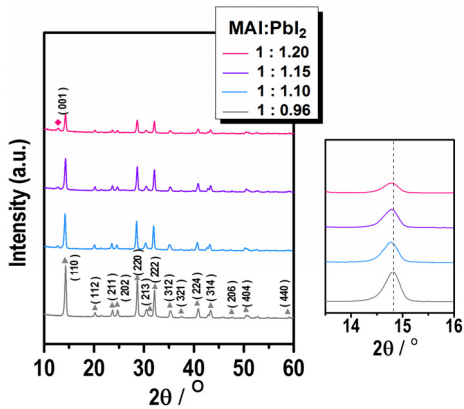


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of perovskite thin films as a function of molar ratio of precursors, MAI : PbI₂

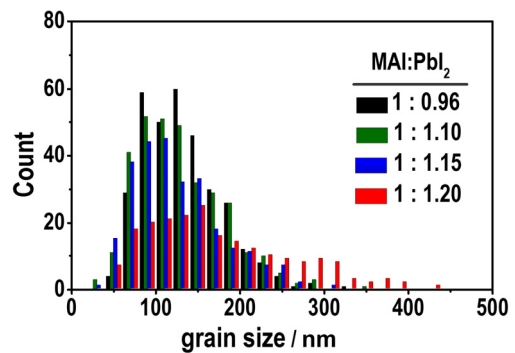


Fig. 3. Distribution of grain sizes of perovskite films as shown in Fig. 2

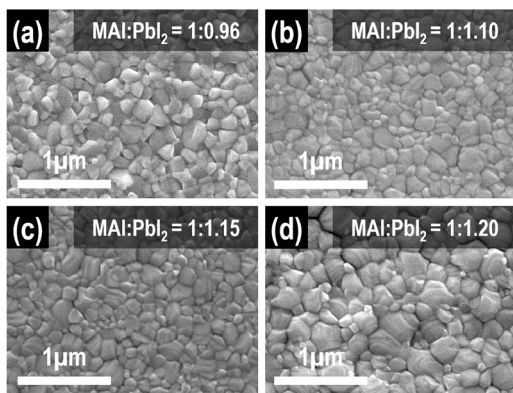


Fig. 2. SEM images of perovskite thin films with various molar ratios of MAI : PbI₂. (a) 1 : 0.96, (b) 1 : 1.10, (c) 1 : 1.15, and (d) 1 : 1.20.

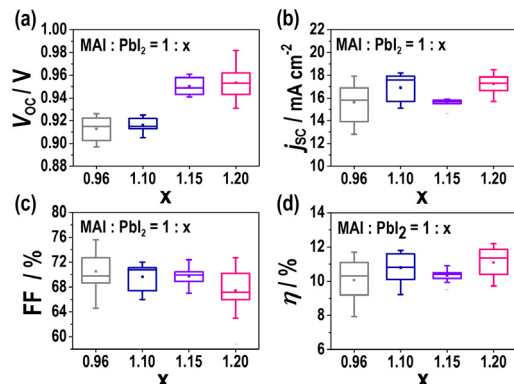


Fig. 4. Statistics of photovoltaic parameters of perovskite solar cells as a function of MAI : PbI₂ molar ratio

Table 1. The average values of photovoltaic parameters as a function of molar ratio of MAI : PbI₂

MAI : PbI ₂ = 1 : x	VOC (V)	JSC (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
x = 0.96	0.912 ± 0.01	15.6 ± 1.6	70.5 ± 2.9	10.1 ± 1.2
x = 1.10	0.916 ± 0.01	16.9 ± 1.1	69.7 ± 2.1	10.8 ± 0.8
x = 1.15	0.950 ± 0.01	15.6 ± 0.4	69.8 ± 1.5	10.3 ± 0.4
x = 1.20	0.953 ± 0.01	17.2 ± 0.8	67.4 ± 3.3	11.1 ± 0.8

는 과잉 PbI₂에 의해 페로브스카이트 태양전지의 재결합이 감소했음을 의미한다. Yang 연구팀¹⁸⁾은 열처리 시간을 길게 함에 따라 MAPbI₃가 분해되면서 결정립 경계에 PbI₂ 상이 생겨나고, 이 PbI₂가 전하나르개 life time 늘려 전자-정공 쌍의 재결합을 감소 시킴을 time-resolved photo-luminescence decay (TR-PL)을 통해 보였다. Burda 연구팀¹⁹⁾은 페로브스카이트 박막 내에 PbI₂ 2차상이 존재할 때 전하나르개의 life time이 증가함을 TR-PL과 femtosecond transient absorption을 통해 보였고, Nazeeruddin 연구팀²³⁾은 PbI₂ 상이 페로브스카이트 결정립 경계를 passivation 시켜 결함 장소를 줄이는데 기여한다고 보고하였다. 따라서, 본 연구에서도 PbI₂가 과량 첨가됨으로써, 전자-정공 재결합 장소가 감소하고 전하나르개의 life time이 길어진 이유로 개방전압이 증가한 것으로 해석할 수 있다. Table 1은 소자 성능을 결정하는 파라미터들과 효율의 평균값을 나타낸다. PbI₂ 과량 첨가에 따라 충전인자가 감소하는 경향을 보이지만, 개방전압의 의미 있는 상승과 단락전류의 미량 향상으로 인해 효율이 증가됨을 알 수 있다. 단락전류의 미량향상은 평균 결정립 크기의 증가 경향과 일치하는 것처럼 보인다. 충전인자의 감소는 XRD 결과로부터 알 수 있듯이 과잉 PbI₂ 첨가에 따라 결정성이 감소하는 경향과 잘 부합하나, 더 정확한 원인 규명을 위해선 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결론

용액공정 기반 MAPbI₃ 광흡수층의 비화학양론비가 태양전지 광전 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해, 전구체 용액 중 MAI : PbI₂ 비율을 달리하여 페로브스카이트 광흡수층을 제조하였다. MAI : PbI₂의 몰 비를 1 : 0.96, 1 : 1.10, 1 : 1.15, 그리고 1 : 1.20로 조절하였으며, 스핀 코팅 공정을 이용하여 박막을 형성시켰다. PbI₂의 비율이 커질수록, 페로브스카이트의 결정립은 커지고 동시에 작은 과립형태의 PbI₂ 상이 나타났다. 이 작은 과립형태의 PbI₂는 페로브스카이트 결정립의 경계에 나타났고, 이는 기존 보고에 따르면, 전자-정공의 재결합 장소를 감소시키는 passivation 역할을 하여 전하의 life time을 증가시키는 것으로 여겨진다. 결과적으로 PbI₂의 몰 비율을 늘림으로써 개방전압의 유의미한 향상과 단락전류의 미량 개선이 이루어졌고, 이에 따라 페로브스카이트 태양전지 효율이 향상되었다.

References

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, "Organo metal halide perovskites as visible-light sensitizer for photovoltaic cells", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 131, pp. 6050-6051, 2009.
2. Best Research-Cell Efficiencies, NREL, 2017. Available from <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
3. H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, H. R. Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Gratzel, N. G. Park, "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%", *Sci. Rep.*, Vol. 2, No. 591, pp. 1-7, 2012.
4. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites", *Science*, Vol. 338, pp. 643-647, 2012.
5. J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C. S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. J. Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, S. I. Seok, "Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors", *Nat. Photonics*, Vol. 7, pp. 486-491, 2013.
6. M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition", *Nature*, Vol. 501, pp. 395-398, 2013.
7. S. W. Tong, J. Balapanuru, D. Fu, K. Loh, "Thermally stable mesoporous perovskite solar cells incorporating low-temperature processed graphene/polymer electron transporting layer", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 8, pp. 29496-29503, 2016.
8. S. S. Mali, C. K. Hong, A. I. Inamdar, H. Im, S. E. Shim, "Efficient planar n-i-p type heterojunction flexible perovskite solar cells with sputtered TiO₂ electron transporting layers", *Nanoscale*, Vol. 9, pp. 3095-3104, 2017.
9. S. N. Habisreutinger, B. Wenger, H. J. Snaith, R. J. Nicholas, "Dopant-free planar n-i-p perovskite solar cells with steady-state efficiencies exceeding 18%", *ACS Energy Lett.*, Vol. 2, pp. 622-628, 2017.
10. D. H. Song, M. H. Jang, M. H. Lee, J. H. Heo, J. K. Park, S. J. Sung, D. H. Kim, K. H. Hong, S. H. Im, "A discussion on the origin and solutions of hysteresis in perovskite hybrid solar cells", *J. Phys. D: Applied Physics*, Vol. 49, No. 47, pp. 1-11, 2016.
11. Y. J. Jeon, S. Lee, R. Kang, J. E. Kim, J. S. Yeo, S. H. Lee, S. S. Kim, J. M. Yun, D. Y. Kim, "Planar heterojunction perovskite solar cells with superior reproducibility", *Sci Rep.*, Vol. 4, No. 6953, pp. 1-7, 2014.
12. J. Y. Jeng, Y. F. Chiang, M. H. Lee, S. R. Peng, T. F. Guo, P. Chen, T. C. Wen, "CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-heterojunction hybrid solar cells", *Adv. Mater.*, Vol. 25, pp. 3727-3732, 2013.

13. S. Sun, T. Salim, N. Mathews, M. Duchamp, C. Boothroyd, G. Xing, T. C. Sum, Y. M. Lam, "The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells", *Energy Environ. Sci.*, Vol. 7, pp. 399-407, 2014.
14. J. Y. Jeng, Y. F. Chiang, M. H. Lee, S. R. Peng, T. F. Guo, P. Chen, T. C. Wen, "CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-heterojunction hybrid solar cells", *Adv. Mater.*, Vol. 25, pp. 3727-3732, 2013.
15. K. G. Lim, H. B. Kim, J. Jeong, H. Kim, J. Y. Kim, T. W. Lee, "Boosting the power conversion efficiency of perovskite solar cells using self-organized polymeric hole extraction layers with high work function", *Adv. Mater.*, Vol. 26, pp. 6461-6466, 2014.
16. W. Yan, Y. Li, W. Sun, H. Peng, S. Ye, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, "High-performance hybrid perovskite solar cells with polythiophene as hole-transporting layer via electrochemical polymerization", *RSC Adv.*, Vol. 4, pp. 33039-33046, 2014.
17. Z. Wu, S. Bai, J. Xiang, Z. Yuan, Y. Yang, W. Cui, X. Gao, Z. Liu, Y. Jin, B. Sun, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells employing graphene oxide as hole conductor", *Nanoscale*, Vol. 6, pp. 10505-10510, 2014.
18. Q. Chen, H. Zhou, T. B. Song, S. Luo, Z. Hong, H. S. Duan, L. Dou, Y. Liu, Y. Yang, "Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells", *Nano Lett.*, Vol. 14, No. 7, pp. 4158-4163, 2014.
19. L. Wang, C. McCleese, A. Kovalsky, Y. Zhao, C. Burda, "Femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy of CH₃NH₃PbI₃ perovskite films: evidence for passivation effect of PbI₂", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 136, No. 35, pp. 12205-12208, 2014.
20. T. Salim, S. Sun, Y. Abe, A. Krishna, A. C. Grimsdale, Y. M. Lam, "Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 3, pp. 8943-8969, 2015.
21. Y. H. Lee, J. Luo, R. H. Baker, P. Gao, M. Gratzel, M. K. Nazeeruddin, "Unraveling the reasons for efficiency loss in perovskite solar cells", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 25, pp. 3925-3933, 2015.
22. T. Supassai, N. Rujisamphen, K. Ullrich, A. Chemseddine, Th. Dittrich, "Formation of a passivating CH₃NH₃PbI₃/PbI₂ interface during moderate heating of CH₃NH₃PbI₃ layers", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 103, Vol.103, No. 183906, pp. 1-3, 2013.
23. C. R. Carmona, P. Gratia, I. Zimmermann, G. Grancini, P. Gao, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, "High efficiency methylammonium lead triiodide perovskite solar cells: the relevance of non-stoichiometric precursors", *Energy Environ. Sci.*, Vol. 8, pp. 3550-3556, 2015.
24. T. Du, C. H. Burgess, J. Kim, J. Zhang, J. R. Durrant, M. A. McLachlan, "Formation, location and beneficial role of PbI₂ in lead halide perovskite solar cells", *Sustainable Energy Fuels*, Vol. 1, pp. 119-126, 2017.
25. S. T. Ha, X. Liu, Q. Zhang, D. Giovanni, Q. X. Sum, Q. Xiong, "Synthesis of organic-inorganic lead halide perovskite nanoparticles: towards high-performance perovskite solar cells and optoelectronic devices", *Adv. Opt Mater.*, Vol. 2, pp. 838-844, 2014.