

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

二維共軛分子之合成與奈米結構型態研究 (71-02)

Synthesis and morphological study of two dimensional conjugated  
molecules

計畫編號：1052001INER009

受委託機關(構)：逢甲大學材料科學與工程學系

計畫主持人：張志宇

聯絡電話：

E-mail address：[changcyu@fcu.edu.tw](mailto:changcyu@fcu.edu.tw)

協同主持人：

研究期程：中華民國 105 年 3 月至 105 年 12 月

研究經費：新臺幣 32.5 萬元

核研所聯絡人員：顏嘉德

報告日期：105 年 11 月 30 日

## 目 錄

目 錄 .....	I
中文摘要 .....	1
英文摘要 .....	2
壹、計畫緣起與目的 .....	4
一、計畫緣起 .....	4-8
二、研究目的 .....	8-10
貳、研究方法與過程 .....	10
一、鈣鈦礦太陽能電池之製備 .....	10
二、樣品之分析與測量 .....	10-12
參、主要發現與結論 .....	12
一、以硫醇官能基自組裝單分子層實現高效且穩定的大面積無ITO 的鈣鈦礦太陽能電池 .....	12-14
二、大面積刮刀塗佈製程應用於鈣鈦礦太陽能電池 .....	12-16
肆、參考文獻 .....	20

## 中文摘要

鈣鈦礦太陽能電池具備低成本、可撓曲、輕薄、可大面積化等多重優特性，完全符合新世代太陽能電池元件之需求。但欲成為實用的技術，元件之光電轉換效率與穩定性必須有所提升。有鑑於此，本研究團隊近期專注於鈣鈦礦太陽能電池之開發，並獲得許多突破性之成果，部分元件之光電性質已締造目前的最高紀錄值。本計畫將以過去的研究成果為基礎，針對現有技術之關鍵議題，提出嶄新的解決策略，期望能以低成本簡易製程實現兼具高效率、長壽命、大面積之鈣鈦礦太陽能電池。研究團隊將利用界面工程開發新穎界面修飾層，並搭配刮刀塗佈製程，評估界面修飾層應用於大面積元件之可行性。本研究計畫將藉由摻雜技術開發新穎性 n-type 二維共軛分子（以碳六十衍生物為主），並探討不同製程條件下分子奈米結構與形態之改變，進而釐清材料之結構-性質關係。此外，研究後期亦針對元件穩定性議題進行系統性探討。藉由上述技術之開發，元件已達到~18%之高光電轉換效率，並具備優異之穩定性。

## **Abstract**

The solar cells based on lead halide perovskites have been considered as next-generation photovoltaic technology, thanks to their potential advantages of cost-effective, flexible, thin, lightweight, and large-scale manufacturing capability. Despite these advantages, their performance and lifetime are far from acceptable for practical use. Recently, my research group has been making impact to the development of perovskite solar cells, and our work has led to remarkable breakthroughs. The obtained power conversion efficiency (PCE) represent the highest reported to date for the same type devices. Based on our findings, we will further propose new strategies to achieve high-performance, stable, large-area solar cells based on cost-effective procedures in this project. We will aim to employ interface engineering to develop novel interfacial layers. The applicability of these materials to large-area devices will also be examined by using doctor-blade coating technique. In this project, we aim to develop novel two-dimensional conjugated molecules through the doping techniques. The effects of structures and morphologies on the properties will also be investigated. At the end of this project, the stability of the resulting devices will also be systematically investigated. With these materials, the perovskite solar

cells deliver not only a high PCE (~18%) but also good stability.

## 壹、計畫緣起與目的

### 一、計畫緣起

隨著非再生能源的漸漸枯竭，以及使用非再生能源所產生環境破壞問題的日趨嚴重，再生能源的開發已成為當務之急。世界各國極力發展的各項再生能源包括有太陽能、風力、地熱能等。雖然各國政府已陸續投入大量資源於再生能源之研究，但是若無積極的整體規劃，再生能源將無法在現有能源告罄之前開發成功，再生能源技術之迫切性由此可見端倪。台灣屬高度隔離性之海島型國家，天然資源本已匱乏，加上地狹人稠，目前能源需求有 95%以上仰賴國外進口，且二氧化碳排放量佔全球之 1%，在非再生能源緊縮之情況下，所受衝擊將遠大於資源豐饒之工業大國。因此發展有效的再生能源，將是我國永續生存的唯一選擇。

太陽能電池技術為利用半導體材料的光電效應，將太陽光能直接轉換成電能的元件。相較現有使用主流的石化燃料來說，由於太陽能是大自然中取之不盡、用之不竭的再生能源，且使用過程不會產生任何污染，被認為是極具發展潛力的潔淨能源。且由於台灣位處亞熱帶，陽光充足，日照量大，尤其適合太陽能技術之開發。目前市面上所生產的太陽能電池以無機矽半導體為主，III-V 族、II-VI 族等材料為輔。此類矽基太陽能電池雖已商業化，但其價格在美金 \$3/瓦上下，遠不符經濟效益。根據能源工業界估計，太陽能電池若欲取代現有供電機制，其價格必須在美金 \$1/瓦以下<sup>1</sup>。由於無機半導體太陽能電池之製程已漸趨固定，成本已難再降低。因此找尋一低成本、製程

簡易的材料是目前太陽能電池的發展關鍵。

以鈣鈦礦 (perovskite) 結構之有機無機混合鉛碘化合物 (如:  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) 作為半導體的太陽能電池在市場上提供了有別於傳統太陽能電池技術的潛在優勢, 包括成本低廉、質輕量薄、透明與可撓曲等多重優異特性, 在製程上又兼具低耗能與適用於連續式大量生產, 近年來受到廣泛的關注<sup>2-10</sup>。目前鈣鈦礦太陽能電池之光電轉換效率 (power conversion efficiency, PCE) 雖已突破 19%<sup>11</sup>, 但對於大面積元件 ( $\sim 100 \text{ cm}^2$ ) 而言, 其光電效率僅達 4.3%<sup>12</sup>, 遠不及商業化之需求。除此之外, 鈣鈦礦太陽能電池對於水氣與氧氣相當敏感, 大幅降低元件之實用性<sup>10, 13</sup>。其中, 提升光電轉換效率 (power conversion efficiency (PCE)) 與元件壽命將是決定鈣鈦礦太陽能電池是否能夠成功推向商業化應用與市場的重要因素。欲實現高光電轉換效率及高穩定性元件, 鈣鈦礦半導體層與電極間之界面特性扮演著重要的角色, 能直接並顯著影響載子的收集效率。傳統之元件結構為 indium tin oxide (ITO)/poly(styrene sulfonic acid) (PSS)-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)/Perovskite/[6,6]-phenyl- $\text{C}_{61}$ -butyric acid methyl ester ( $\text{PC}_{61}\text{BM}$ )/Ca/Al, 這樣的材料選擇雖然可以降低半導體與電極間的能帶障礙, 但低功函數的 Ca/Al 金屬與 PEDOT:PSS 於大氣環境下的穩定性不佳, 在接觸水氣或氧氣後易進行反應, 進而使元件喪失功能<sup>[1]</sup>。現行方式是將元件置於惰性環境或是以高阻氣封裝層之保護下操作, 但這些方法將大幅降低元件之實用性與發展性。

若能以高功函數金屬 (例如: Ag 或是 Au) 做為陰極, 將

可提升元件之大氣穩定性。然而，研究結果顯示這些金屬的費米能階與 PC<sub>61</sub>BM ETL 的最低未占據分子軌域 (the lowest unoccupied molecular orbital) 能階並非歐姆接觸<sup>14-16</sup>，且金屬原子在蒸鍍過程中易擴散至 PC<sub>61</sub>BM 層造成負面的載子再結合<sup>14</sup>，進而降低元件之光電轉換效率。部份研究者提出在 PC<sub>61</sub>BM ETL 與陰極界面間導入陰極修飾層，並得到令人滿意的成效。發展新型界面修飾材料對於鈣鈦礦太陽能電池元件的發展和實用化具有重要意義，能直接並顯著影響元件效率與穩定性。理想的界面修飾層應具備以下的特性<sup>14</sup>：(1) 理想之光學特性，能最大化鈣鈦礦半導體層之光子吸收能力；(2) 適當的能階，與半導體層以及電極皆形成歐姆接觸，避免能障的產生，確保能產生最大的內建電位 (built-in potential) 與載子的順利收集；(3) 低接觸電阻，減少載子在接收過程中的損耗；(4) 高度載子選擇性，避免逆向載子的接收，減少漏電流的產生；(5) 良好的薄膜覆蓋率，避免膜孔洞或缺陷之存在；(6) 適當的薄膜導電特性，允許寬廣的膜厚使用範圍，增加製程之便利性，進而能相容於大面積、高產能之鍍膜製程 (如：刮刀或捲軸式印刷)；(7) 高度穩定性，不會因為長時間的使用而影響其性質。要特別說明的是，由於鈣鈦礦薄膜普遍粗糙度高<sup>[4,5]</sup>，覆蓋於其上方之界面層薄膜品質顯得格外重要，影響元件效率甚鉅。

目前已開發之陰極界面修飾層材料包括鹼金屬鹽 (如：LiF)<sup>[6]</sup>、n-type 金屬氧化物 (如：ZnO、TiO<sub>2</sub>)<sup>17</sup>、以及帶有四級銨陽離子 (quaternary ammonium cations) 之分子材料<sup>15, 16, 18, 19</sup>。其中，鹼金屬鹽本身吸水性強，暴露於大氣下之穩定性普遍不

佳，且多以真空蒸鍍成膜，並非理想之界面層材料。n-type 金屬氧化物材料具備低成本、優異大氣穩定性、良好載子遷移率與適當的能階，極適合做為陰極界面修飾層。然而，這些材料普遍需要搭配高溫製程 ( $\geq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 方能確保高品質之薄膜特性<sup>20, 21</sup>，大幅限制其於軟性元件或是串疊型元件 (tandem device) 之可行性。儘管部分學者成功應用低溫製程 ( $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 之 n-type 金屬氧化物奈米粒子 (nanoparticles, NPs) 做為鈣鈦礦太陽能電池之陰極界面層，所得到的元件效率遠不及高溫製程金屬氧化物之效率值<sup>17, 22</sup>。若能以低溫製程開發 n-type 金屬氧化物薄膜，可望能大幅緩解上述議題，但相關報導仍極度缺乏。另一方面，帶有 quaternary ammonium cations 之分子材料在近期受到高度矚目，其優勢包括極佳的結構可調變性與良好的溶解度 (於極性溶劑)，有利於多層結構之濕式製<sup>15, 16, 18, 19</sup>。一般而言，這類型材料中的 cations 可誘導產生界面偶極 (interfacial dipole)，能有效降低電極之功函數，形成理想元件之歐姆接觸特性<sup>15, 16, 18, 19</sup>。這些材料普遍需要仰賴複雜化學合成反應，增加製程之繁複性與原料成本。

另一方面，雖然鈣鈦礦太陽能電池的效率在近幾年突飛猛進，但這些報導效率大多為小面積元件 (active area  $< 1\text{ cm}^2$ )，離商業化產品尺寸 (active area  $> 100\text{ cm}^2$ ) 仍有段不小的差距。目前鈣鈦礦太陽能電池大多是採用旋轉塗佈 (spin-coating) 的方式成膜，但此製程存在一些本質上的缺點，包括：材料使用率低、於大尺寸基板上塗佈均勻性差、極難相容於捲軸式連續製程 (roll to roll process)。為了有效降低製程成本並增加量產之

可行性，開發可大面積化之濕式鍍膜製程、以取代傳統旋轉塗佈為勢在必行的發展策略。在眾多技術中，刮刀塗佈（blade coating）具備許多優點<sup>23,24</sup>，包括：製程簡易且快速、材料利用率高（可達~100%）、相容於捲軸式連續製程、設備簡易，這些特性完全符合大面積鈣鈦礦太陽能電池之所需，但目前卻僅有極少數的相關文獻報導。要特別說明的是，刮刀塗佈製程之薄膜厚度通常高於 50 nm，因此界面層需具備良好導電特性，以避免膜厚增加所導致的阻抗問題。

綜合上述可知，欲實現高效率、高穩定性、大面積之鈣鈦礦太陽能電池，其中的主要關鍵為：（1）開發符合經濟效益之高品質功能性薄膜，包括：載子傳輸層、透明導電層以及封裝阻氣層；（2）設計新穎性之元件製程與結構，提升光學利用率與大面積化製程技術。

## 二、研究目的

欲提升關鍵太陽能光電技術之實用性，必須尋找一符合經濟效益、可大面積化、低溫製程、高品質的界面修飾層。本研究團隊著重於開發低溫溶液態製程之分子界面修飾層材料，進一步提升製程的便利性及商業化的可行性。本研究計畫將以過去的研究成果為基礎，針對目前鈣鈦礦太陽能電池發展之關鍵議題，提出嶄新的解決策略，期望能以低成本製程實現高效率、長壽命、大面積之鈣鈦礦太陽能電池，提升元件之實用性，預計未來可大規模應用。不僅如此，本研究計劃亦積極開發新穎半透明元件，為達到上述目標，研究團隊將著重於以下核心技術之研發：

- (1) 功能性薄膜：開發關鍵透明導電層、界面修飾層與封裝阻氣層。
- (2) 摻雜技術：提升界面修飾層之光電特性。
- (3) 元件工程 (device engineering)：提升元件光學利用率與開發可大面積化刮刀塗佈製程。

研究團隊將以界面修飾技術與元件工程為核心，進行關鍵功能性薄膜研製、摻雜技術建立以及新穎元件設計與製程開發，搭配微觀結構分析與光學模擬計算，驗證這些技術於鈣鈦礦太陽能電池之可行性。研究過程中，將深入探討材料性質-性能關係與元件光電特性，並釐清內部物理機制。

## 貳、研究方法與過程

本研究計劃將整合界面修飾技術與元件工程達到設定目標，所採用的元件結構為 glass substrate/AR coating/transparent anode/anode interfacial layer/perovskite layer/electron transport layer (ETL)/cathode interfacial layer/cathode/encapsulation layer。本計畫之研究方法簡述如下：

### 一、鈣鈦礦太陽能電池之製備

將購買的已圖案化 ITO 玻璃基板利用 Triton X-100 界面活性劑刷洗乾淨，並浸泡於去離子水中超音波震盪 5 分鐘，再以乙醇、去離子水、丙酮、去離子水、異丙醇、去離子水的順序各震洗 5 分鐘，將試片用氮氣吹乾後照射 UV-ozone 1 小時即完成清洗作業。將清洗好的 ITO 試片以 5000 rpm 60 秒旋塗 PEDOT:PSS (25 nm) 作為電洞傳輸層，經過 120 °C 退火 15 分鐘後，將試片傳入氮氣手套箱中。PbI<sub>2</sub> 溶液 (450 mg/ml 溶於 DMF)、MAI 溶液 (40 mg/ml 溶於 IPA) 與 ITO 基板均在加熱板上 100 °C 預熱 10 分鐘，將 PbI<sub>2</sub> 溶液以 5000 rpm 40 秒的參數旋塗於基板上，然後於 70 °C 下退火 10 分鐘，MAI 溶液以 6000 rpm 30 秒旋塗於已乾燥的 PbI<sub>2</sub> 薄膜上，然後在 100 °C 下退火 2 小時來形成鈣鈦礦薄膜 (~250-350 nm)。PC<sub>61</sub>BM (60 nm, 15 mg/ml 溶於氯仿) 以 1000 rpm 60 秒旋塗於鈣鈦礦層上，之後塗佈陰極界面修飾層旋塗於 PC<sub>61</sub>BM 上。最後將銀電極在高真空環境下利用熱蒸鍍的方式沉積，完成整個元件的製備。

## 二、樣品之分析與量測

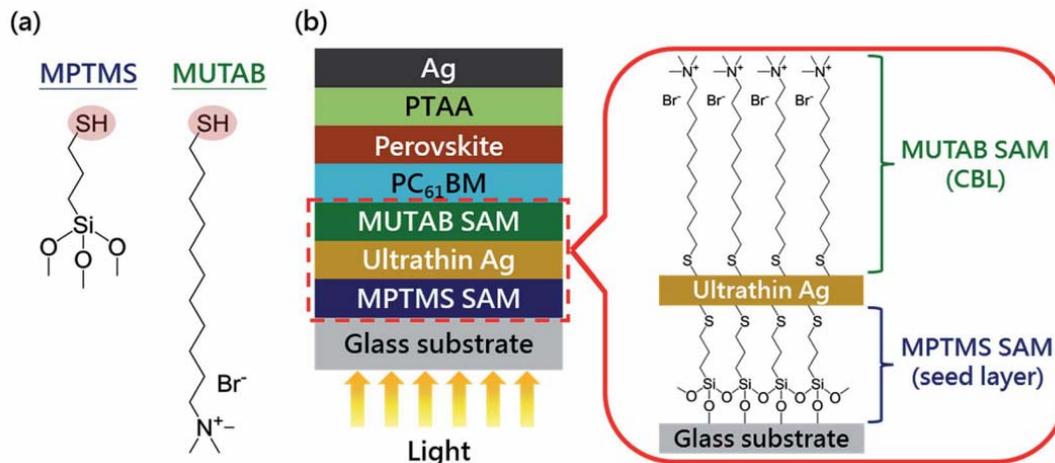
太陽能元件分析與量測以 Keithley 2400 在大氣環境下進行電性的量測，掃描速率為 0.15 V/s，光源為 450 W 氙燈並使用 AM1.5G 標準之濾光片，利用含有 KG5 濾光片的矽基太陽能電池進行校正，來確保太陽光模擬器可以正確模擬出 AM1.5G 標準的照度。IPCE (Incident photon to current conversion efficiency) 是對元件進行入射光子—電子轉換效率，來測試元件的光譜響應情形。電極的功函數是利用 ULVAC-PHI PHI 5000 VersaProbe II 光電子能譜儀進行光譜分析，並使用單色聚焦 Al K $\alpha$  X 光光源 (1486.6 eV) 與半球分析儀進行量測。薄膜電阻是利用四點探針與 Keithley 2400 進行量測。試片穿透度使用紫外—可見光光譜儀進行量測。元件表面形貌透過原子力顯微鏡進行量測。鈣鈦礦層的晶體結構透過高解析 X 光繞射分析儀來進行分析。

### 參、主要發現與結論

以下分別就申請人之研究主題與重要成果加以說明：

#### 一、以硫醇官能基自組裝單分子層實現高效且穩定的大面積無 ITO 的鈣鈦礦太陽能電池

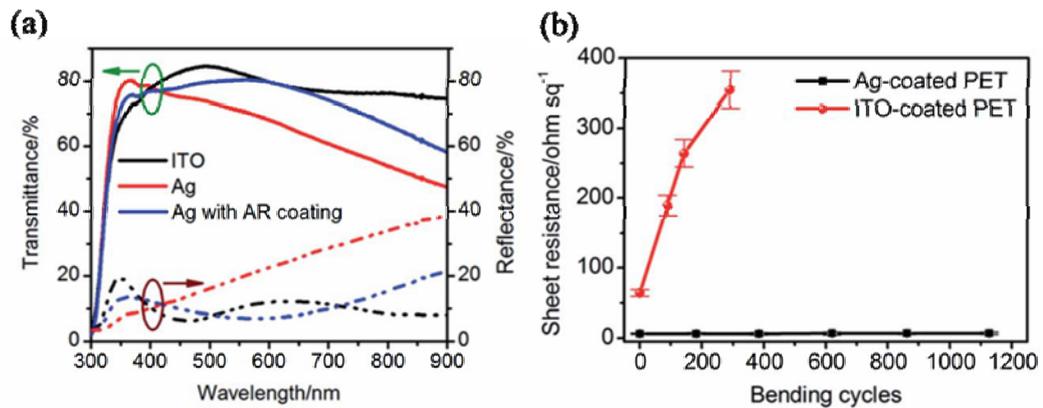
有鑑於銦錫氧化物 (ITO) 含有貴重金屬以及相對較高的薄膜電阻，本研究團隊開發了一個新的製程來實現高效和穩定的不含 ITO 大面積鈣鈦礦太陽能電池 (PeSCs)，是通過加入兩種帶有硫醇官能基的自組裝單分子層 (SAMs) (包括：(11-mercaptoundecyl)trimethyl-ammonium bromide, MUTAB 及 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, MPTMS)，作為透明超薄銀電極和陰極緩衝層 (CBL) 的種子層 (seed layer)，其分子結構與元件結構圖如圖一所示。



圖一、(a)自組裝單分子層分子結構與(b)鈣鈦礦太陽電池元件結構圖。

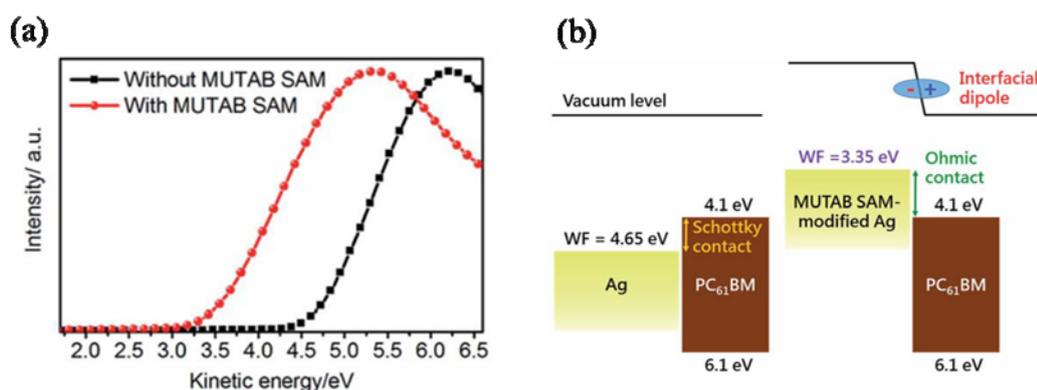
我們的研究結果證明，兩種 SAM 都有令人驚艷的界面性能。在 MPTMS SAM 中硫醇官能基團可以與銀原子相互作用改

善銀的成核，使銀膜的厚度可以降到 8 nm。以超薄銀膜作為 PeSCs 的透明電極有幾個顯著的特點，其中包括了具有  $\sim 6 \Omega/\text{sq}$  的薄膜電阻，這個值是低於 ITO 的薄膜電阻；此外，透過  $\text{ZrO}_x$  作為抗反射 (AR) 層，經過 SAM-改質的 8 nm 銀膜顯示出  $\sim 78\%$  的平均穿透率，這個結果幾乎與 ITO 的平均穿透率相同；以及對機械變形有高穩定性，相較於傳統的 ITO，薄銀在連續彎曲 1000 次以上的電阻並沒有明顯改變，其穿透率與彎折測試後片電阻值變化結果如圖二所示。



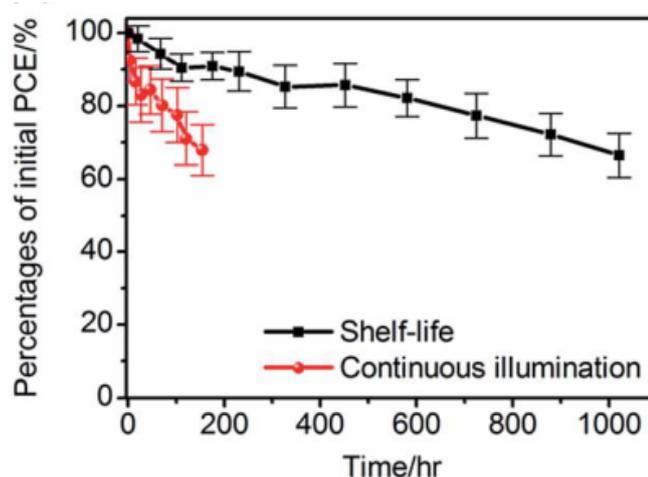
圖二、薄銀層與 ITO 之(a)平均穿透度與(b)重覆彎折測試後薄膜電阻變化。

除了使用 MPTMS SAM 作為種子層，MUTAB 的雙端官能基不僅可以在銀表面形成共價鍵作為 SAM，而且還可以誘發有利的界面偶極子的形成，把一個高功函數 (WF) 銀電極轉變成一個高效低功耗函數電極，結果如圖三所示。



圖三、純銀和經 MUTAB SAM 改質的銀之(a)紫外光電子能譜與 (b)能階示意圖。

有了這些良好的界面性能，元件提供光電轉換效率 (PCE) 達到 16.2% 的值。值得注意的是，大面積的元件 ( $1.2\text{cm}^2$ ) 也達到了~16% 的高效率值，這是對於相似反應面積的 PeSCs 中的最高值。我們同時發現這些元件在連續光照下不需要嚴格的封裝也具有良好的環境穩定性 (圖四)，相關研究成果已發表於 *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4, 7903-7913 (impact factor = 8.262)。



圖四、存放於空氣下之元件效率穩定度。

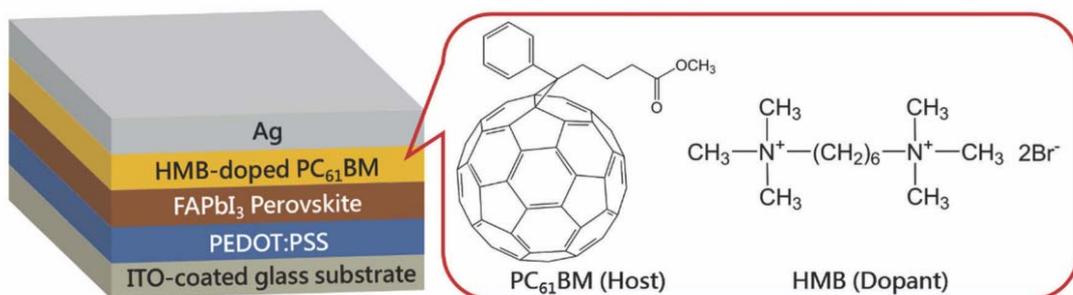
## 二、大面積刮刀塗佈製程應用於鈣鈦礦太陽能電池

元件的實作經驗部分，本研究團隊過去已成功實現高效率、大面積（ $1.2 \text{ cm}^2$ ）的鈣鈦礦太陽能電池元件，並達到該尺寸下的最高效率值（15.4%）。基於這些優勢，本計畫將以過去的研究成果為基礎，將所開發技術與刮刀塗佈製程加以整合，進而提升大面積元件之實用性。要特別說明的是，若是能以刮刀製程完成界面層與鈣鈦礦半導體層之塗佈，將可提高材料使用率，有效降低製程所需之成本，刮刀製程之示意圖如圖五所示。



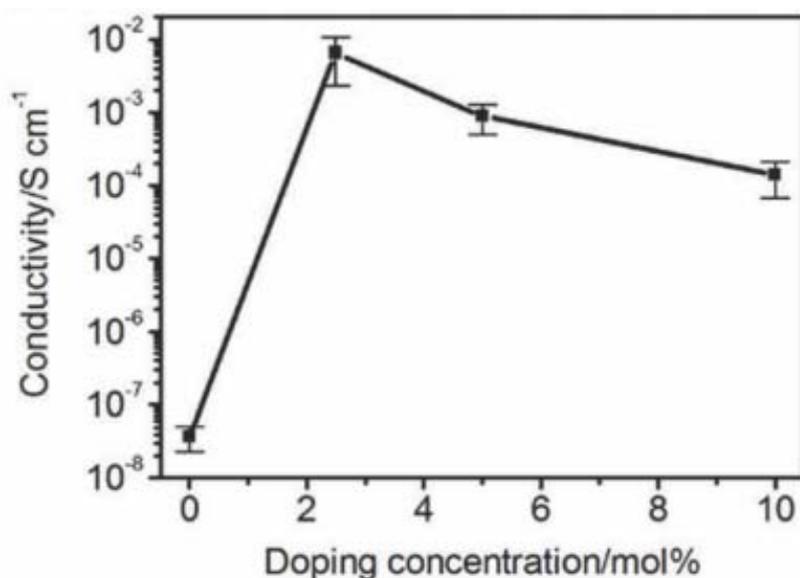
圖五、刮刀塗佈製程示意圖。

在本研究中，我們透過加入市售的 hexamethonium bromide（HMB）作為摻雜劑，加入  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  中作為溶液製程的陰極界面層，其元件結構與使用之分子結構圖如圖六所示。

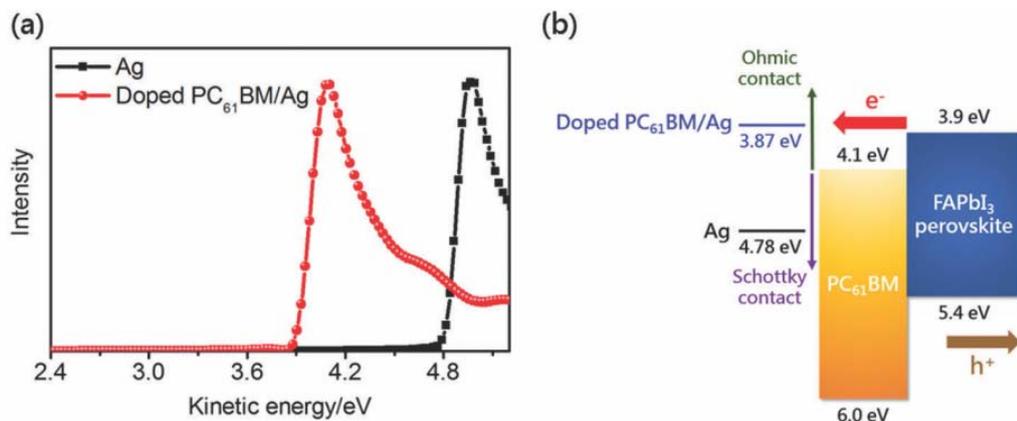


圖六、分子化學結構與元件結構。

我們的結果證明具有短烷基鍊長度 ( $C_6$ ) 的 HMB 可以作為有效的 n 型摻雜劑，可以使  $PC_{61}BM$  的薄膜導電度達到  $6.5 \times 10^{-3} S/cm$  (提升幅度超過五個數量級；結果如圖七所示)。特別是此摻雜膜的高導電率使得它能夠在 60 至 120 nm 的膜厚範圍內作為有效的界面層。除了改善導電性，HMB 的銨陽離子會形成良好的界面偶極子，將高功函數的銀電極轉變為有效的低功函數電極，其結果如圖八所示。

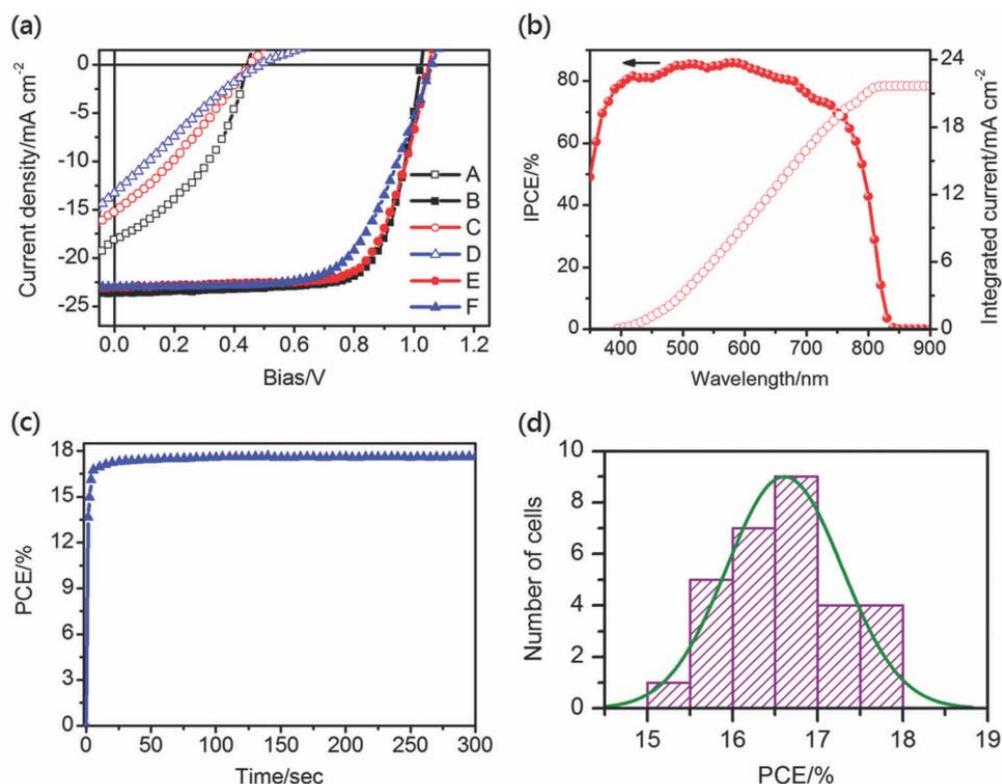


圖七、HMB 摻雜濃度與  $PC_{61}BM$  薄膜導電度之關係。



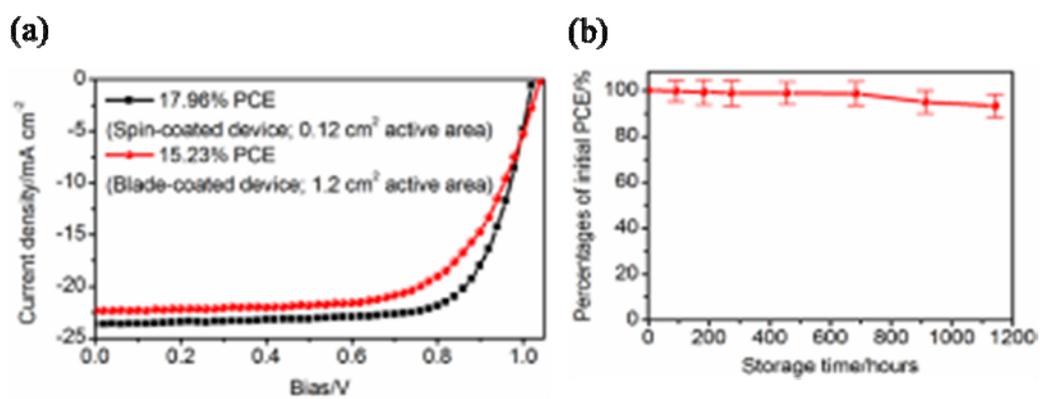
圖八、(a)純銀與經改質後的銀之紫外光電子能譜圖；(e) 電極經過修飾後的能階示意圖。

這些特性使得該摻雜的  $PC_{61}BM$  膜能夠同時作為 ETL 和 CBL，從而簡化元件的製程。使用這種摻雜的界面層，所得到的元件效率最高可達 17.96% 的 PCE (圖九)，遠遠超過未經摻雜的  $PC_{61}BM$  層的控制組元件 (最大 PCE = 3.23%) 的 PCE。特別是對於 120 nm 的  $PC_{61}BM$  層的元件，也達到了 15.58% 的顯著效率值，這是目前在大於 100 nm 的  $PC_{61}BM$  膜厚度的 PeSCs 中的最高效率值。除此之外，我們所製備之元件也具備了相當穩定的功率輸出(圖九 c)，以及顯示了其高度的再現性(圖九 d)。



圖九、(a)高效率元件之 J-V 圖；(b)IPCE 與積分之電流值；(c)穩定之功率輸出；(d) 30 個元件之效率平均分布圖。

更重要的是，也證明了此摻雜層對於可擴展的刮刀塗佈製程的大面積 PeSCs (有效面積= 1.2 cm<sup>2</sup>) 的適用性，產生良好的元件性能 (PCE 高達 15.23%) (圖十 a) 和在惰性氣氛下良好的長期穩定性 (圖十 b)。本研究結果突出了使用摻雜 HMB 的 PC<sub>61</sub>BM 作為 PeSCs 的有效陰極界面層的可行性，並且對大規模製備高效且大面積的 PeSCs 製造方法提供有價值的見解。相關研究成果已發表於 ***Physical Chemistry Chemical Physics., 2016, 18, 31836-31844*** (impact factor = 4.449)。



圖十、(a)元件之電流-電壓特性；(b) 元件在惰性氣氛下之穩定性。

## 肆、參考文獻

1. Troshin, P. A.; Serdar Sariciftci, N., Organic nanomaterials for efficient bulk heterojunction solar cells. In *Organic Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Inc.: 2013; pp 549-578.
2. Kim, H.-S.; Lee, C.-R.; Im, J.-H.; Lee, K.-B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J.-H.; Moser, J. E.; Gratzel, M.; Park, N.-G., Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports* 2012, 2, 591.
3. Park, N.-G., Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2013, 4, (15), 2423-2429.
4. Ball, J. M.; Lee, M. M.; Hey, A.; Snaith, H. J., Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* 2013, 6, (6), 1739-1743.
5. Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M., Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* 2013, 499, (7458), 316-319.
6. Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J., Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* 2013, 501, (7467), 395-398.
7. Kim, H.-S.; Im, S. H.; Park, N.-G., Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118, (11), 5615-5625.
8. Liu, D.; Kelly, T. L., Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nature Photonics* 2014, 8, (2), 133-138.
9. Malinkiewicz, O.; Yella, A.; Lee, Y. H.; Espallargas, G. M.; Graetzel,

- M.; Nazeeruddin, M. K.; Bolink, H. J., Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers. *Nature Photonics* 2014, 8, (2), 128-132.
10. Park, N.-G., Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today* 2014, doi:10.1016/j.mattod.2014.07.007.
  11. Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T.-b.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y., Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science* 2014, 345, (6196), 542-546.
  12. Razza, S.; Di Giacomo, F.; Matteocci, F.; Cinà, L.; Palma, A. L.; Casaluci, S.; Cameron, P.; D'Epifanio, A.; Licoccia, S.; Reale, A.; Brown, T. M.; Di Carlo, A., Perovskite solar cells and large area modules (100 cm<sup>2</sup>) based on an air flow-assisted PbI<sub>2</sub> blade coating deposition process. *Journal of Power Sources* 2015, 277, 286-291.
  13. Kim, J. H.; Williams, S. T.; Cho, N.; Chueh, C.-C.; Jen, A. K. Y., Enhanced Environmental Stability of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on Blade-Coating. *Advanced Energy Materials* 2014.
  14. Chueh, C.-C.; Li, C.-Z.; Jen, A. K. Y., Recent progress and perspective in solution-processed Interfacial materials for efficient and stable polymer and organometal perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* 2015, 8, (4), 1160-1189.
  15. Zhang, H.; Azimi, H.; Hou, Y.; Ameri, T.; Przybilla, T.; Spiecker, E.; Kraft, M.; Scherf, U.; Brabec, C. J., Improved High-Efficiency Perovskite Planar Heterojunction Solar Cells via Incorporation of a Polyelectrolyte Interlayer. *Chemistry of Materials* 2014, 26, (18), 5190-5193.
  16. Min, J.; Zhang, Z.-G.; Hou, Y.; Ramirez Quiroz, C. O.; Przybilla, T.; Bronnbauer, C.; Guo, F.; Forberich, K.; Azimi, H.; Ameri, T.; Spiecker, E.; Li, Y.; Brabec, C. J., Interface Engineering of

- Perovskite Hybrid Solar Cells with Solution-Processed Perylene–Diimide Heterojunctions toward High Performance. *Chemistry of Materials* 2015, 27, (1), 227-234.
17. You, J.; Hong, Z.; Yang, Y.; Chen, Q.; Cai, M.; Song, T.-B.; Chen, C.-C.; Lu, S.; Liu, Y.; Zhou, H.; Yang, Y., Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility. *ACS Nano* 2014, 8, (2), 1674-1680.
  18. Xue, Q.; Hu, Z.; Liu, J.; Lin, J.; Sun, C.; Chen, Z.; Duan, C.; Wang, J.; Liao, C.; Lau, W. M.; Huang, F.; Yip, H.-L.; Cao, Y., Highly efficient fullerene/perovskite planar heterojunction solar cells via cathode modification with an amino-functionalized polymer interlayer. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2, (46), 19598-19603.
  19. Liang, P.-W.; Liao, C.-Y.; Chueh, C.-C.; Zuo, F.; Williams, S. T.; Xin, X.-K.; Lin, J.; Jen, A. K. Y., Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials* 2014, 26, (22), 3748-3754.
  20. Jeon, N. J.; Lee, H. G.; Kim, Y. C.; Seo, J.; Noh, J. H.; Lee, J.; Seok, S. I., o-Methoxy Substituents in Spiro-OMeTAD for Efficient Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136, (22), 7837-7840.
  21. Jung, H. S.; Park, N.-G., Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. *Small* 2015, 11, (1), 10-25.
  22. Zhou, H.; Shi, Y.; Wang, K.; Dong, Q.; Bai, X.; Xing, Y.; Du, Y.; Ma, T., Low-Temperature Processed and Carbon-Based ZnO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/C Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015, 119, (9), 4600-4605.
  23. Tsai, P.-T.; Yu, K.-C.; Chang, C.-J.; Horng, S.-F.; Meng, H.-F., Large-area organic solar cells by accelerated blade coating. *Organic*

*Electronics* 2015, 22, 166-172.

24. Deng, Y.; Peng, E.; Shao, Y.; Xiao, Z.; Dong, Q.; Huang, J., Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers. *Energy & Environmental Science* 2015, 8, (5), 1544-1550.