

## ENERGÍA RENOVABLE: CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA

Gina Yasmin Soracá Pérez<sup>1</sup>, Jairo Alberto Gómez<sup>1,2</sup> y Enrique Vera López<sup>1,2</sup>

1 Grupo Integridad y Evaluación de Materiales (GIEM). Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Facultad de Ingeniería. Av. Central del Norte 39-115, Tunja. Colombia.

2 Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INCITEMA) Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Av. Central del Norte 39-115, Tunja. Colombia.

[gina.soraca@uptc.edu.co](mailto:gina.soraca@uptc.edu.co)

PALABRAS CLAVE	RESUMEN:
Energía renovable	Las perovskitas híbridas han tenido un impacto positivo en el campo de la energía renovable, ya que son consideradas como un material prometedor en celdas solares debido a su bajo costo y alta eficiencia. En este caso las celdas solares de película delgada permiten alcanzar eficiencias significativas (21%) en relación a las celdas solares de silicio, este rendimiento se atribuye a sus características como un coeficiente de absorción muy alto, un amplio rango de absorción espectral, una mayor longitud de difusión, entre otras. Sin embargo se han llevado a cabo investigaciones para corregir el problema de degradación de la perovskita y conocer las causas de su baja estabilidad, lo cual impide su aplicación al aire libre. Esta revisión comprende brevemente los conceptos fundamentales de la perovskita, algunas propiedades y técnicas de deposición para la fabricación de la celda solar.
Perovskita híbrida	
Celda solar de	
perovskita (PSC)	

## RENEWABLE ENERGY: SOLAR CELLS OF PEROVSKITES

### KEYWORDS

Renewable energy

Hybrid perovskite

Perovskite solar cell

(PSC)

**ABSTRACT:** The hybrid perovskites have had a positive impact in the field of renewable energy, since they are considered as a promising material in solar cells due to their low cost and high efficiency. In this case the thin-film solar cells allow to achieve significant efficiencies (21%) in relation to silicon solar cells, this performance is attributed to its unique characteristics, such as a very high absorption coefficient, a wide range of spectral absorption, a greater diffusion length, among others. However, investigations have been carried out to correct the problem of degradation of the perovskite and to know the causes of its low stability, which prevents its application in the open air. This review includes the fundamental concepts of perovskite, some properties and deposition techniques for the solar cell.

### INTRODUCCIÓN

Actualmente la investigación en el campo de la energía renovable, se ha enfocado en la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de energía, que puedan suplir las necesidades del ser humano cuando ejerce sus diferentes actividades. Algunas fuentes como la energía solar, eólica, geotérmica, la biomasa, entre otras, son consideradas como fuentes alternativas de energía para nuestro planeta. Infortunadamente el uso de energía proveniente de combustibles fósiles ha contribuido de manera desmedida al calentamiento global y a la generación de gases de efecto invernadero, lo cual permite que la energía solar sea considerada como una opción principal de fuente de energía, ya que es una energía limpia y evita de esta forma los efectos negativos en el ambiente [1].

En los últimos años se ha observado un gran avance en cuanto a costos de producción y eficiencia de las celdas solares [2-3]. La tecnología fotovoltaica permite la conversión directa de energía solar a eléctrica [4] y se clasifican en tres tipos: primera generación (Silicio cristalino), segunda generación (Silicio amorfo, indio de cobre, seleniuro de galio, etc.), las de tercera generación (sistemas multi-unión p-n, semiconductores del grupo III y V en la tabla periódica) y las de nueva

generación que aún están subdesarrolladas (perovskitas híbridas, CZTS, entre otros) [1]. De manera que el silicio continúa predominando en el mercado fotovoltaico, alcanzando eficiencias hasta del 25% [5] y estabilidad por más de 20 años, la investigación se ha enfocado en la búsqueda de fuentes alternativas de nueva generación que permitan disminuir costos de fabricación y asimismo mejorar la eficiencia.

Es por ello que la perovskita híbrida ha tenido un impacto positivo en el campo fotovoltaico, debido a que ha demostrado un alto rendimiento y un crecimiento en los últimos años [6-9]. Sin embargo, la inestabilidad de los materiales de perovskita restringió su ampliación y comercialización. Actualmente la investigación sobre las celdas solares de perovskita (PSC), se centra principalmente en formas de obtener alta eficiencia y estabilidad a través de diferentes métodos de fabricación e ingeniería de materiales [4].

El presente artículo de revisión comprende una breve descripción acerca de la estructura y propiedades de las celdas solares de perovskitas híbridas, y los métodos para la fabricación de un dispositivo fotovoltaico. La revisión comienza con la presente introducción en relación al aporte

que este tipo de material permite aportar al campo de energía renovable en términos de bajo costo y alta estabilidad. Seguidamente se abarca en la importancia de la estructura que tienen las perovskitas híbridas, donde la eficiencia de conversión de potencia (PCE) de derivan de las extraordinarias propiedades del material, ofreciendo una amplia absorción, larga vida útil del transportador y la duración de difusión, reciclaje de luz solar y tolerancia a defectos [10-13]. Por otra parte se mencionan algunos métodos para la optimización de las técnicas de fabricación, incluyendo el proceso de solución, deposición al vacío, procesos de solución asistida por vapor [14-17].

**METODOLOGÍA**

Para llevar a cabo la revisión se emplearon bases de datos como *Science Direct* y *Scopus*, con el objetivo de conocer las más recientes publicaciones en relación a la conformación de una celda solar de perovskita híbrida y su aplicación e impacto en el campo de energía renovable. La búsqueda se llevó a cabo en el transcurso del mes de mayo de 2018, se realizó una refinación por año (2013-2018), se encontraron aproximadamente 4506 artículos en la base de datos *Science Direct* y 2300 artículos en *Scopus*.

*1. Estructura y propiedades de perovskitas híbridas*

Las perovskitas están descritas por la fórmula general ABX<sub>3</sub>, en donde el catión de A está establecido en un sitio cúbico-octaédrico y el catión B está ocupado en un sitio octaédrico (Fig. 1) donde (X= carbono, nitrógeno, oxígeno o halógeno) [4-9, 18]. Por el contrario, la perovskita híbrida que contiene aniones halógenos permite que los cationes D bivalentes y monovalentes en sitios logren una carga de neutralidad.

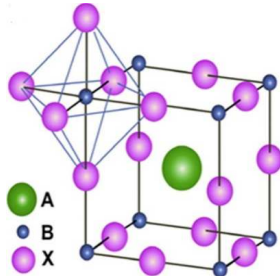


Figura 1 - Estructura de perovskita ABX<sub>3</sub> que muestra BX<sub>6</sub> octaédrica y un catión mayor ocupado en el sitio cubo-octaedro [4].

Más específicamente, el catión A es reemplazado por cationes orgánicos de menor tamaño como metilamonio (MA o CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), formamidinio (FA o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) o Cesio (Cs) para crear materiales híbridos orgánico-inorgánicos, en cambio el catión B utiliza iones de metal divalente como Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Ge<sup>2+</sup> o Cu<sup>2+</sup>, en este caso X puede ser Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> o SCN<sup>-</sup> [19-23]. No obstante, las estructuras atómicas de las perovskitas orgánico-inorgánicas son muy difíciles de determinar a causa de la orientación desordenada de la molécula de cationes orgánicos [24]. La estabilidad cristalográfica y la estructura aparente de la perovskita híbrida resultan a partir de un factor de tolerancia geométrica (t) [7]:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{(r_B + r_X)^{\frac{1}{2}}}$$

Donde r<sub>A</sub>, r<sub>B</sub> y r<sub>X</sub> son los radios iónicos eficientes para partículas A, B y X, individualmente. Para la transición de los cationes metálicos que

contienen óxido de perovskita, se anticipa una perovskita cúbica perfecta cuando t = 1, no obstante, la distorsión octaédrica se evalúa cuando t < 1 [8]. La simetría disminuye para t < 1, lo que influye en las características electrónicas [8], en el caso de la perovskita de haluro de metal alcalino, se anticipa una conformabilidad de 0.813 < t < 1.107 [9]. A partir de algunos años, las perovskitas compuestas por trioduro de plomo y metilamonio (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) (ver fig. 2), han sobresalido en la construcción de celdas solares, pues además de su eficacia exhiben características ópticas y electrónicas considerables [25-27], altos coeficientes de absorción y energías de enlace de excitones bajas (<10meV) [28].

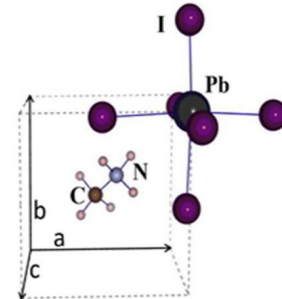


Figura 2 - Celda unitaria cubica de una perovskita de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> [29].

Cabe mencionar que las perovskitas híbridas más destacadas CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (MAPbI<sub>3</sub>) y CHN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PbI<sub>3</sub> (FAPbI<sub>3</sub>), son inadecuadas para la aplicación a largo plazo debido a que se degradan rápidamente en condiciones de humedad [30,31]. Sin embargo, estudios han demostrado que la sustitución de cationes orgánicos volátiles e higroscópicos (MA<sup>+</sup>, FA<sup>+</sup>) con iones Cs<sup>+</sup> inorgánicos estables, lo que llevaría a generar perovskitas estables al aire logrando eficiencias por encima del 10% [32-34], lo anterior sucede a causa de las propiedades fotoeléctricas del Cs y la estabilidad térmica mejorada en comparación con las perovskitas híbridas tradicionales [32-38]. Por otro lado el yoduro de plomo formamidinio (FAPbI<sub>3</sub>) ha presentado algunas ventajas con relación al MAPbI<sub>3</sub>, debido a que presenta una mayor movilidad del portador y una banda de brecha prohibida de ~1,43 eV que permite un espectro de absorción más amplio a 860 nm [39], [30], [40].

*2. Deposición de perovskita*

La capa de la perovskita normalmente se deposita por medio de un recubrimiento de rotación, recubrimiento por inmersión y técnicas de evaporación al vacío. En la figura 3 se muestra algunas formas de deposición [4].



Figura 3 - Distintas formas de deposición para fabricación de PSC [4].

Para conseguir PSCs de alto rendimiento se debe tener control de la morfología, la estructura cristalina y la deposición libre de agujeros de alfileres de los absorbedores de la perovskita [1], [18], [41-45]. Para lograr lo anterior es necesario hacer un ajuste de forma cuidadosa en la concentración, los aditivos, el disolvente, la velocidad de centrifugado/duración de inmersión, temperatura de recocido [4]. Para la obtención de  $\text{MAPbI}_3$  se pueden utilizar dos métodos: recubrimiento de una solución de  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  (por giro) y  $\text{PbI}_2$ , o recubrimiento de  $\text{PbI}_2$  (por rotación) seguidamente se hace la deposición de  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  en dos pasos [1] (ver fig.4).

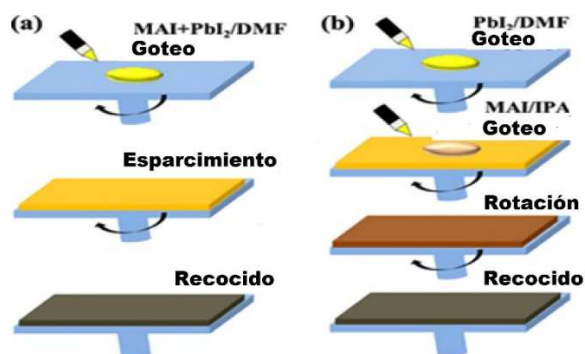


Figura 4 - (a) deposición de precursor en una etapa, (b) técnica de deposición secuencial en dos etapas [1].

En este sentido, los precursores de plomo ( $\text{PbX}_2$ ) y haluro orgánico ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ) se disuelven en dimetilformamida (DMF) para conseguir la solución coloidal. Seguidamente a la solución coloidal se le hace el recubrimiento por rotación para depositar la capa de perovskita sobre el sustrato mesoporoso / plano para la fabricación de PSC. La deposición en un paso tiene ventaja dado que el tiempo de deposición es corto ( $< 1$  min). No obstante, la baja solubilidad de  $\text{PbX}_2$  en DMF conlleva a una capa poco uniforme y deficiente morfología, estos aspectos negativos generan bajo rendimiento del dispositivo a causa del cortocircuito eléctrico y la recombinación de los portadores de carga fotogenerada [16]. En algunas investigaciones se ha reportado que el método de deposición en un paso con clorobenceno (aditivo) facilita el proceso de cristalización, conllevando a la obtención de películas delgadas y compactas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Además, las perovskitas resultantes estaban constituidas por granos individuales y conllevaron a una eficiencia de conversión de potencia (PCE) del 16.2% [46]. El método de evaporación, a pesar de utilizar condiciones de altas temperaturas y alto vacío, ha permitido evidenciar óptimos resultados, ya que además de ser un método simple y escalable, es susceptible en relación al espesor de la capa de perovskita y las propiedades optoelectrónicas [7]. Se puede observar en la figura 5 la deposición anteriormente mencionada.



Figura 5 - Deposition de una capa de baja temperatura de perovskita mediante proceso de solución asistida por vapor [7].

## CONCLUSIONES

En este artículo de revisión se hizo una breve descripción basada en celdas solares de perovskitas híbridas, de esta forma se demuestra que son materiales óptimos debido a que tienen una cristalinidad casi perfecta a baja temperatura, sencilla fabricación promoviendo de esta forma bajo costo. Asimismo, se evidencia que las perovskitas híbridas han alcanzado eficiencias significativas en relación a celdas de silicio, sin embargo, se debe continuar con las investigaciones para conocer porque son inestables en condiciones de humedad. Es importante resaltar la necesidad de usar y/o desarrollar otros compuestos que permitan el reemplazo del plomo (elemento tóxico), de igual forma que estos materiales absorbentes posibiliten mejorar los rendimientos en la celda.

## REFERENCIAS

- [1] M. Khalaji, S. Bakhodaa, R. Saidurbc and H. Hanaeia., "Recent progress in perovskite solar cells". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(2), 2018, 2812-2822.
- [2] M.A. Green. Silicon solar cells: evolution, high-efficiency design and efficiency enhancements. *Semicond Sci Technol*, 8 (1). 1993, 1-12
- [3] J. J. Britt, and C. Ferekides "Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency". *Appl Phys Lett*, 62, 1993, 2851-2852.
- [4] J.S. Shaikh, N.S. Shaikh, A.D. Sheikh, S.S. Mali, A.J. Kale, P. Kanjanaboos, C.K. Hong, J.H. Kim and P.S. Patil., "Perovskite solar cells: In pursuit of efficiency and stability". *Materials y Desing*, 136, 2017, 54-80.
- [5] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, D.H. Leviand A.W.Y. Ho-Baillie., "Solar cell efficiency tables". *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 24, 2016, 3-11.
- [6] M.A Green, A.W.Y. Ho-Baillie and H.J. Snaith., "The emergence of perovskite solar cells". *Nat Photo.*, 8 (7), 2014, 506-514.
- [7] H.J Snaith. "Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells". *J. Phys Chem Lett*, 4 (21), 2013, 3623 - 3630.
- [8] N.G. Park. "Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology". *Mater Today*, 18 (2), 2015, 65-72.
- [9] M. Grätzel. "The light and shade of perovskite solar cells". *Nat Mater*, 13 (9), 2014, 838 - 842.
- [10] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R.H. Bayer, P. Gao, M.K. Nazeeruddin and M. Grätzel. "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells". *Nature*, 499, 2013, 316 - 319.
- [11] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Gratzel, S.Mhaisalkar and T.C. Sum., "Long-range balanced electrons and hole transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ". *Science*, 342, 2013, 344 - 347.
- [12] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel and H. Han., "A hole- without conductor, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability". *Science*, 345, 2014, 295 - 298.
- [13] L.M. Pazos-Outon, M. Szumilo, R. Lamboll, J.M. Richter, M. Crespo-Quesada, M. Abdi-Jalebi, H.J. Beeson, M. Vrucinic, M. Alsari, H.J. Snaith, B. Ehrler, R.H. Friend and F. Deschler., "Photon recycling in lead iodide perovskite solar cells". *Science*, 351, 2016, 1430 - 1433.
- [14] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.S. Duan, H.H. Wang, Y. Liu, G. Li and Y. Yang., "Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process". *Chem. Soc.*, 136, 2014, pp. 622 - 625.
- [15] M.R. Leyden, L.O. Ono, S.R. Raga, Y. Kato, S. Wang and Y. Qi., "High performance perovskite solar cells by hybrid chemical vapor deposition". *J. Mater. Chem. A*, 2, 2014, pp. 18742 - 18745.

- [16] M. Liu, M. B. Johnston and H.J. Snaith, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition". *Nature*, **501**, **2013**, 395 – 398.
- [17] G. Tong, Z. Song, C. Li, Y. Zhao, L. Yu, J. Xu, Y. Jiang, Y. Jiang, Y. Sheng, Y. Shi and K. Chen, "Cadmium-doped flexible perovskite solar cells with a low-cost and low-temperature-processed CdS electron transport layer". *RSC Adv.*, **7**, **2017**, 19457 – 19463.
- [18] T.C. Sum and N. Mathews, "Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics". *Energy Environ. Sci.*, **7**, **2014**, 2518 – 2534.
- [19] A.D. Benli. Perovskite solar cells (review article). *Matter*, **2**, **2015**, 40 – 43.
- [20] F. Ye, H. Chen, F. Xie, W. Tang, M. Yin, J. He, E. Bi, J. Wang, X. Yang and L. Han, "Soft-cover deposition of scaling-up uniform perovskite thin films for high cost-performance solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **9**, **2016**, 2295 – 2301.
- [21] N.J. Jeon, J. N. Noh, Y.C. Kim, W.S. Yang, S. Ryu and S.I. seok, "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells". *Nat. Mater.* **9**(13), **2014**, 897 – 903
- [22] G. Giorgi and K. Yamashita, "Zero-dimensional hybrid organic-inorganic halide perovskite modeling: insights from first principles". *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, **2016**, 888-899.
- [23] M.H. Du, "Efficient in halide perovskites: theoretical perspectives". *J. Mater. Chem. A*, **2**, **2014**, 9091.
- [24] W.J. Yin, J.H. Yang, J. Kang and S.H. Wei, "Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review". *J. Mater. Chem. A*, **3**, **2015**, 8926-8942.
- [25] S. Prasanthkumar and L. Giribabu, "Recent Advances in solar cells based on perovskite". *Curr. Sci.*, **111**, **2016**, 1173 – 1177.
- [26] P. Umari, E. Mosconi y F. De Angelis, "Relativistic GW calculations on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskites for solar cell applications". *Sci Rep*, **4**, **2014**, 4467.
- [27] T. Baikie, Y. Fang, J-M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S.G. Mhaisalkar, M. Graetzel and T.J. White, "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  for solid-state sensitised solar cell applications". *J Mater Chem A*, **1**(18), **2013**, 5628 – 5641.
- [28] X. Yang, H. Wang, B. Cai and L.Sun, "Progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells". *JEC*, **27**(3), **2018**, 650-672.
- [29] G. Giorgi, J.I. Fujisawa, H. Segawa and K. Yamashita, "Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: a density functional analysis". *J Phys Chem Lett*, **4** (24), **2013**, 4213-4216.
- [30] 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**, **2014**, 982-988.
- [31] J. W. Lee, D-J. Seol, A.N. Cho and N-G. Park, "High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ ". *Adv. Mater.* **26**, **2014**, 4991-4998.
- [32] Q. Wang, X. Zheng, Y. Deng, J. Zhao, Z. Chen and J. Huang, "Stabilizing the  $\alpha$ -phase of  $\text{CsPbI}_3$  perovskite by sulfobetaine zwitterions in one-step spin-coating films", *Joule* **1**, **2017**, 371- 382.
- [33] T. Zhang, M.I. Dar, G. Li, F. Xu, N. Guo, M. Grätzel and Y. Zhao, "Bication lead iodide 2D perovskite component to stabilize inorganic  $\alpha$ - $\text{CsPbI}_3$  perovskite phase for high-efficiency solar cells". *Sci. Adv.* **3**, **2017**, 1700841.
- [34] Y. Hu, F. Bai, X. Liu, Q. Ji, X. Miao, T. Qiu and S. Zhang, "Bismuth incorporation stabilized  $\alpha$  - $\text{CsPbI}_3$  for fully inorganic perovskite solar cells, *ACS Energy Lett.* **2**, **2017**, 2219-2227.
- [35] G. E. Eperon, G.M. Paternó, R.J. Sutton, A. Zampetti, A.A. Haghighirad, F. Cacialli and H.J. Snaith, "Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells", *J. Mater. Chem. A* **3**, **2015**, 19688-19695.
- [36] P. Luo, W. Xia, S. Zhou, L. Sun, J. Cheng, C. Xu and Y. Lu, "Solvent engineering for ambient-air-processed, phase-stable  $\text{CsPbI}_3$  in perovskite solar cells", *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, **2016**, 3603-3608.
- [37] A. Swarnkar, A.R. Marshall, E.M. Sanehira, B.D. Chernomordik, D.T. Moore, J.A. Christians, T. Chakrabarti and J.M. Luther, "Quantum dot-induced phase stabilization of  $\alpha$ -  $\text{CsPbI}_3$  perovskite for high-efficiency photovoltaics". *Science* **354**, **2016**, 92-95.
- [38] J. Liang, C. Wang, P. Zhao, Z. Lu, Y. Ma, Z. Xu, Y. Wang, H. Zhu, Y. Hu, G. Zhu, L. Ma, T. Chen, Z. Tie and Z. Yin, " Solution synthesis and phase control of inorganic perovskites for high-performance optoelectronic devices", *Nanoscale* **9**, **2017**, 11841-11845.
- [39] T.M. Koh, K. Fu, Y. Fang, S. Chens, T.C. Sums, N.M. Mathews, S.G. Mhaisalkar, P.P. Boix and T. Baikie "Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **118**, **2014**, 16458 – 16462.
- [40] S. Pang, H. Hu, J. Zhang, S. Lv, Y. Yu, F. Wei, T. Qin, H. Xu, Z. Liu and G. Cui, " $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$ : An Alternative Organolead Iodide Perovskite Sensitizer for Mesoscopic Solar Cells". *Chem. Mater.*, **26**, **2014**, 1485 – 1491.
- [41] R. Gottesman, L. Gouda, B.S. Kalanoor, E. Haltzi, S. Tirosh, E. R-Hodesh, Y. Tichler and A. Zaban, "Photo induced Reversible Structural Transformations in Free-Standing  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Films. *J. Phys. Chem. Lett.*, **6** (12), **2015**, 2332-2338.
- [42] J.H. Im, I-H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel and N-G. Park, "Growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  cuboids with controlled size for high-PCE perovskite solar cells. *Nat. Nanotechnol.*, **9**, **2014**, 927-932.
- [43] V.E. Madhavan, I. Zimmermann, C. R-Carmona, G. Grancini, M. Buffiere, A. Belaidi and M.K. Nazeeruddin, "Copper thiocyanate inorganic hole-transporting material for high-PCE perovskite solar cells. *ACS Energy Lett.*, **1**, **2016**, 1112-1117.
- [44] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami and H.J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, **338** (6107), **2012**, 643-647.
- [45] J.Y. Jeng, K-C. Chen, T-Y. Chiang, P-Y. Lin, T-D. Tsai, Y-C. Chong, T-F. Guo, P. Chen, T-C. Wen and Y-J. Hsu, "Nickel oxide electrode interlayer in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite/PCBM planar-heterojunction hybrid solar cells". *Adv Mater* **26** (24), **2014**, 4107–4113.
- [46] M. Xiao, D.F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, D.Y. Zhu, J. Etheridge, A. G-Weale, U. Bach, Y-B. Cheng and L. Spiccia, "A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells", *Angew. Chem.* **126**, **2014**, 10056–10061.