

利用混合溶剂实现钙钛矿材料微观结构和光电性能优化

郭秀斌¹, 于 威¹, 李 婧¹, 蒋昭毅², 马登浩², 刘海旭¹

(1. 河北大学 物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 保定 071002; 2. 北京航空航天大学 物理科学与核能工程学院, 北京 100191)

摘 要: 采用纯 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂、纯二甲基亚砷(DMSO)溶剂以及 DMSO/DMF 不同体积比例混合溶剂制备钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)薄膜, 并系统研究了不同溶剂对钙钛矿薄膜微结构及光电特性的影响。结果表明, 随着 DMSO 在混合溶剂中比例增加, 钙钛矿薄膜平均晶粒尺寸增大, 碘化铅(PbI_2)残留量降低, 同时薄膜中有序的钙钛矿晶体所占比例呈现先增大后减小的趋势, 并且当 DMSO 占混合溶剂体积比为 60%时达到最大。薄膜 Urbach 能, 载流子寿命以及 PbI_2 含量之间的关系表明, 微量的 PbI_2 可有效钝化钙钛矿薄膜的缺陷。经过优化后(DMSO 占混合溶剂体积比为 30%), 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率达到 15.1 % ($V_{\text{OC}}=0.99$ V; $J_{\text{SC}}=20.9$ mA/cm²; $FF=0.73$)。

关 键 词: 混合溶剂; 钙钛矿; 光电特性; 钝化

中图分类号: O472 文献标识码: A

Improving Microstructure and Photoelectric Performance of the Perovskite Material via Mixed Solvents

GUO Xiu-Bin¹, YU Wei¹, LI Jing¹, JIANG Zhao-Yi², MA Deng-Hao², LIU Hai-Xu¹

(1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China; 2. School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: The perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) thin films were prepared with pure N, N-dimethyl formamide (DMF), pure dimethyl sulfoxide (DMSO) and their mixtures with different volume ratios. The impact of different solvents on the microstructure and photoelectric properties of perovskite materials was systematically investigated. Results show that with the increase of DMSO in mixed solvents, the average grain size of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ increases while the residual lead iodide (PbI_2) decreases. Moreover, the ratio of ordered $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystals increases firstly and then decreases, and the highest ratio is achieved when the volume ratio of DMSO in mixed solvent is 60%. In addition, the relationship among Urbach energy characterization, time-resolved photoluminescence characterization and unreacted PbI_2 residue indicates that the trace amounts of PbI_2 may effectively passivate the defects in perovskite thin films, so as to prolong the carrier lifetime. The inverted planar heterojunction perovskite thin film solar cells were fabricated. The highest power conversion efficiency (PCE) of 15.1% ($V_{\text{OC}}=0.99$ V; $J_{\text{SC}}=20.9$ mA/cm²; $FF=0.73$) is achieved when the volume ratio of DMSO in mixed solvent is 30%. These results reveal that mixed solvents with appropriate volume ratio is favorable for the improvement of microstructure and photoelectric properties of perovskite materials.

Key words: mixed solvents; perovskite; photoelectric properties; passivation

近年来,有机无机杂化钙钛矿太阳能电池受到广泛关注^[1-4],其中,有机金属卤化物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$) 是最常用的电池吸收层材料^[5-6],其合成方法和表面形貌的优化对器件性能的提升尤为重要。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 可以由 PbX_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 前驱体通过多种制备方法合成,例如:热蒸发法、溶液旋涂法和气相辅助法等。其中,溶液旋涂法具有成本低、操作简单等优点^[7],是目前应用最多的成膜技术。

利用溶液旋涂法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 薄膜,前驱体溶剂的选择对薄膜形貌和晶体质量的优化十分关键^[8]。目前,常用的溶剂主要有 DMF、DMSO 和丁内酯(GBL)等。Jeong-Hyeok Im 等^[9]采用 DMF 作为前驱体溶剂,成功应用于介孔结构钙钛矿电池。但是在平面结构中没有 TiO_2 介孔支架来控制前驱体的反应面积,晶粒尺寸和形貌不可控,导致高效率电池器件制备的可重复性较差^[10]。Wu 等^[11]采用与 PbI_2 有较强分子间配位作用的 DMSO 作为前驱体溶剂^[12],抑制 PbI_2 前驱体快速结晶,形成 MAI-DMSO- PbI_2 中间相。统计结果表明,制备的钙钛矿薄膜晶粒尺寸和器件效率偏差较小,实验重复性比采用 DMF 溶剂的有很大提高。但是研究表明,DMSO 会引起薄膜带尾缺陷^[13],基于 DMSO 器件的最高效率反而比基于纯 DMF 溶剂的器件效率要低。Seok 等^[14]采用 GBL 和 DMSO 混合溶剂制备的钙钛矿薄膜质量和电池性能比采用单一溶剂的有很大提升。因此,为了进一步优化钙钛矿薄膜,增强器件性能,研究混合溶剂在钙钛矿成膜过程中的作用十分必要。目前关于混合溶剂体系的研究多侧重于对形貌的影响,Wang 等^[15]以不同比例混合的 DMF 和 DMSO 获得一系列 $\text{PbI}_2(\text{DMSO})_x$ 混合相,通过细化 PbI_2 与 DMSO 的比例,制备出均匀致密的钙钛矿薄膜,获得了高效稳定的太阳能电池。Qiu 等^[16]在 DMSO 中分别加入 GBL 和 DMF 作为前驱体溶剂,通过优化薄膜形貌和晶粒尺寸使器件性能得到很大的改善,并给出了电池光伏特性与薄膜材料性质的特定关系。但混合溶剂对钙钛矿材料微结构和光电特性的影响是复杂的,尤其是其本质作用机理以及如何钝化混合溶剂引入的缺陷需要进一步研究。并且,薄膜微结构和光电特性是钙钛矿材料光伏特性的重要影响因素,所以为了改善器件光伏性能,深入研究混合溶剂对薄膜微结构和光电特性的影响十分有意义。

本工作以不同比例混合的 DMSO 和 DMF 溶剂制备 PbI_2 前驱体溶液,并采用两步旋涂法制备了钙钛矿薄膜,研究了不同比例的混合溶剂对钙钛矿材料微结构和光电特性的影响。

1 实验方法

1.1 衬底处理及前驱体制备

实验所用衬底为刻蚀的 ITO 玻璃,表面电阻率为 $10 \Omega/\square$ 。ITO 玻璃衬底依次在去离子水、丙酮、无水乙醇中超声清洗各 15 min,最后在紫外臭氧清洗仪中照射 20 min,去除表面有机污染物,并增加表面亲水性。以纯 DMF 溶剂、纯 DMSO 溶剂以及混合溶剂(DMSO 含量分别为 15%, 30%, 60%, 80%)配置一系列浓度为 1 mol/L 的 PbI_2 前驱体溶液,70 °C 加热搅拌过夜后,用针式过滤器($0.45 \mu\text{m}$)过滤以得到澄清的 PbI_2 溶液。甲基碘化胺(methylammonium iodide, MAI)溶液所用溶剂为异丙醇(IPA),浓度为 40 mg/mL。

1.2 器件制备

在刻蚀好的 ITO 玻璃上旋涂聚 3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(Poly 3,4-ethylenedioxythiophene/Poly styrenesulfonate, PEDOT: PSS)溶液,并在恒温鼓风干燥箱中 130 °C 退火 12 min,制得空穴传输层。利用两步沉积法,在空穴传输层上先后旋涂制备 PbI_2 层和 MAI 层,旋涂转速均为 3000 r/min,然后在充 N_2 的手套箱中 100 °C 退火 1 h, PbI_2 和 MAI 相互扩散,交互反应生成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收层。在吸收层上旋涂 [6, 6]-4-苯基-C61-丁酸甲酯([6, 6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PC_{61}BM)的氯苯溶液,并在手套箱中 100 °C 退火 30 min,制得电子传输层。最后在电子传输层上蒸镀 7 nm 的浴铜灵(Bathocuproine, BCP)阻挡层和 100 nm 的 Ag 电极。

1.3 性能测量

采用美国 FEI 公司的型号为 NOVA NANOSEM 450 扫描电子显微镜观察玻璃衬底上制备的钙钛矿薄膜表面形貌和器件截面图像。采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪在室温下测试获得薄膜的 XRD 图谱,其中 X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA, 0.15406 nm)。由日本日立公司的 U-4100 型分光光度计测量薄膜的透射率 T 和反射率 R (波长范围由 350 nm 到 850 nm),由 $T/(1-R)$ 消干涉法得到薄膜的光学吸收谱。采用 Edinburgh Instrument 公司生产的 FLS 920 稳态/瞬态/显微荧光光谱仪测试获得薄膜的稳态和时间分辨光致发光谱,激发光源为 450 W 氙灯。由 AM1.5G ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 的模拟太阳光源和 Keithley2400 测量得到 $J-V$ 特性曲线。

2 结果与讨论

2.1 混合溶剂的配比对钙钛矿薄膜形貌的影响

图 1 给出了不同溶剂制备的钙钛矿薄膜表面形

貌,从图中可以看出,随着 DMSO 在溶剂中比例逐渐增加,钙钛矿薄膜形貌发生了变化,尤其是晶粒尺寸逐渐变大。以纯 DMF 做溶剂制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜,如图 1 (a)所示,薄膜的晶粒尺寸较小而且比较致密。这是由于 DMF 沸点低容易挥发去除,有利于旋涂制备的 PbI_2 前驱体结晶,形成致密的 PbI_2 薄膜,并导致 MAI 难以渗透到 PbI_2 内部与其充分反应^[17],因此,不利于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结晶的生成。当 DMSO 含量增加到 30%~60%时,如图 1 (c)、(d)所示,制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜均匀致密,且平均晶粒尺寸明显增大。这主要由于 DMSO 相对于 DMF 具有较高的沸点,且与 PbI_2 分子间配位作用较强^[12],有效抑制了 PbI_2 前驱体的结晶,并且可形成 PbI_2 -DMSO-MAI 中间相,经过后续退火,MAI 可替代 DMSO 与 PbI_2 自组装成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。当 DMSO 所占比例继续增加,如图 1 (e)、(f)所示,薄膜表面变得粗糙,表明过量的 DMSO 导致薄膜形貌变差。这是由于 DMSO 粘稠、沸点高,不适合单独作为前驱体溶剂。

2.2 混合溶剂配比对钙钛矿材料微结构及光电特性的影响

图 2 给出了不同体积比混合溶剂制备的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱,从图中可以看出,所有样品在 $2\theta=14.08^\circ$ 、 28.41° 、 31.85° 处都有明显的特征峰,这些特征峰分别对应钙钛矿薄膜的(110)、(220)、(310)晶面^[18]。当 DMSO 含量较小(<60%)时,在 $2\theta=12.7^\circ$

处还存在一个特征峰,表明薄膜中存在未完全反应的 PbI_2 前驱体。这个特征峰强度随着 DMSO 比例增加逐渐降低,当 DMSO 比例超过 30%时基本消失。结合 SEM 分析结果,这进一步证明加入 DMSO 有利于 PbI_2 和 MAI 充分反应。从图 2 还可以看出,随着 DMSO 含量的增加,表征钙钛矿晶体的特征峰强度呈上升趋势,表明引入 DMSO 促进 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结晶。当 DMSO 含量为 60%时, $2\theta=12.7^\circ$ 处的特征峰彻底消失,表明生成了纯 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。随着 DMSO 含量进一步增加, $2\theta=14.08^\circ$ 、 28.41° 、 31.85° 处的特征峰强度逐渐减小,表明钙钛矿薄膜的结晶质量降低。由此可见,在 DMF 溶剂中加入适量的 DMSO 可以促进纯 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的生成,而过量的 DMSO 会导致 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结晶质量的降低。

图 3 给出了不同体积比混合溶剂制备的钙钛矿薄膜光吸收谱,从图中可以看出,钙钛矿薄膜的吸收谱基本覆盖了全部的可见光范围(380~800 nm),所有样品的吸收边均靠近 780 nm,这与先前研究报导一致^[19]。同时,随着 DMSO 含量的增加,薄膜吸收强度呈现出先增加后减小的趋势,这是由于混合溶剂提升了薄膜结晶质量并增加了薄膜厚度,如不同溶剂制备的钙钛矿薄膜截面图所示(图 4),因此混合溶剂制备的样品吸收强度高于纯溶剂样品。当 DMSO 含量为 30%~60%时,薄膜的吸收最强,表明在 DMF 溶剂中添加适量的 DMSO,有助于增强薄膜的吸光度。

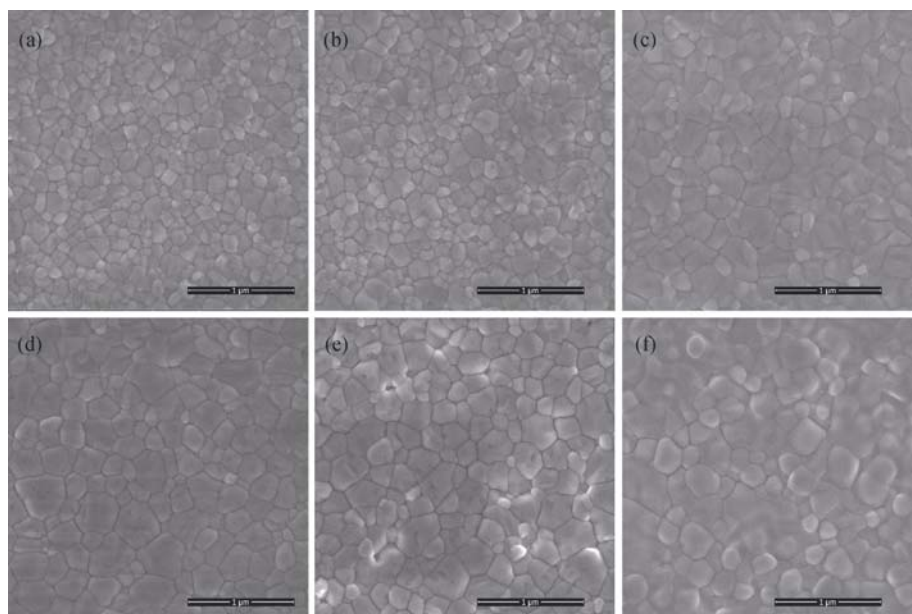


图 1 不同溶剂制备的钙钛矿薄膜表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of perovskite films prepared by different solvents

(a) Pure DMF solvent; (f) Pure DMSO solvent; (b) 15% DMSO; (c) 30% DMSO; (d) 60% DMSO; (e) 80% DMSO

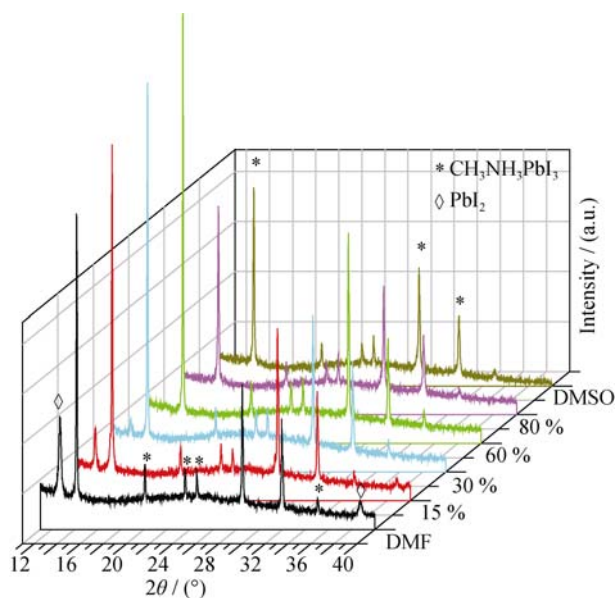


图 2 不同溶剂制备的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of perovskite thin films prepared by mixed solvents with different volume ratios

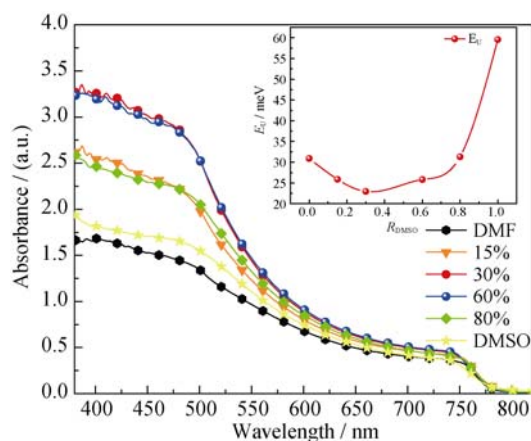


图 3 不同溶剂制备的钙钛矿薄膜的吸收谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of perovskite films prepared by mixed solvents with different volume ratios

图 3 插图是相应条件钙钛矿薄膜的乌尔巴赫能 (E_U) 随 DMSO 含量 (R_{DMSO}) 的变化趋势图, E_U 由以下

公式推导得出^[20-21],

$$\alpha = \alpha_0 \exp(E/E_U) \quad (1)$$

其中 α_0 是常数, E 为入射光子能量, 从图 3 插图可以看出, 薄膜的 E_U 随着 DMSO 含量的增加, 先降低后升高。当 DMSO 含量 < 30% 时, 钙钛矿薄膜的 E_U 较大, 此时薄膜中 PbI_2 的含量和晶粒边界较多, 因此薄膜缺陷态密度较大。当 DMSO 含量为 30% 时, 薄膜的 E_U 最低, 由图 2 可知, 此时薄膜中仍存在微量的 PbI_2 , 表明微量的 PbI_2 可能对钙钛矿薄膜具有一定的钝化作用^[22]。当 DMSO 含量大于 30% 时, E_U 逐渐增大, 表明引入过量 DMSO 导致薄膜带尾缺陷密度增加。

图 5 给出了样品的稳态光致发光 (PL) 谱, 从图中可以看出, 随着 DMSO 含量的增加, 样品的 PL 峰位基本不变, 而发光强度先增大后减小, 与吸收谱的变化趋势相一致。为了进一步研究不同体积比的混合溶剂对钙钛矿薄膜光电特性和微结构影响, 对样品的 PL 谱进行双高斯拟合分析^[23]。纯 DMF 溶剂制备的钙钛矿薄膜 PL 谱的高斯拟合如图 6(a) 所示, 其中半高宽较大的高斯曲线表征无序的钙钛矿晶体, 半高宽较小曲线表征有序的钙钛矿晶体。如图 6(a) 中插图所示, 有序相和无序相的比例 $R_{O/D}$ 可由高斯曲线积分面积的比值估算得到。图 6(b) 给出了 $R_{O/D}$ 随 DMSO 含量的变化趋势, 从图中可以看出, 随着 DMSO 含量的增加, 薄膜中有序相的比例先增大后减小。当 DMSO 含量较小 (< 30%) 时, 有序相成分比例较低, 薄膜结晶质量较差。当 DMSO 含量为 60% 时, 钙钛矿薄膜的有序相比比例最高。由图 2 可知, 此时薄膜中无 PbI_2 残留, 为钙钛矿纯相, 这表明适量 DMSO 的掺入有利于有序的钙钛矿晶体生成; 而 DMSO 含量进一步增加 (> 60%), 有序相比比例下降, 表明引入过量 DMSO 会导致薄膜中无序的钙钛矿晶体所占比例增加。

为深入分析载流子的弛豫和复合过程, 对不同条件制备的钙钛矿薄膜时间分辨的光致发光 (TRPL)

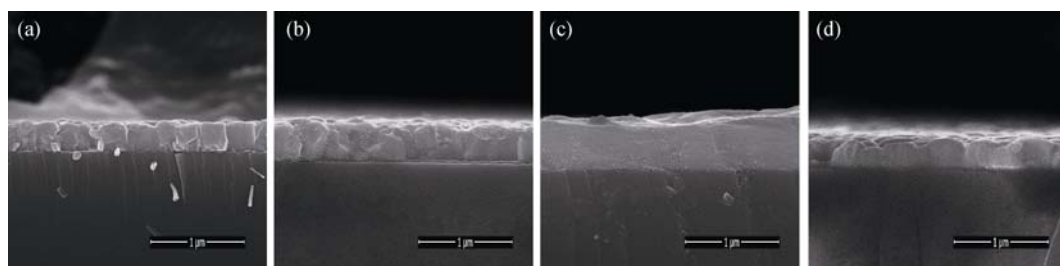


图 4 不同溶剂制备的钙钛矿薄膜截面图

Fig. 4 Cross-section views of perovskite films prepared by different solvents
(a) Pure DMF solvent; (d) Pure DMSO solvent; (b) 30% DMSO; (c) 60% DMSO

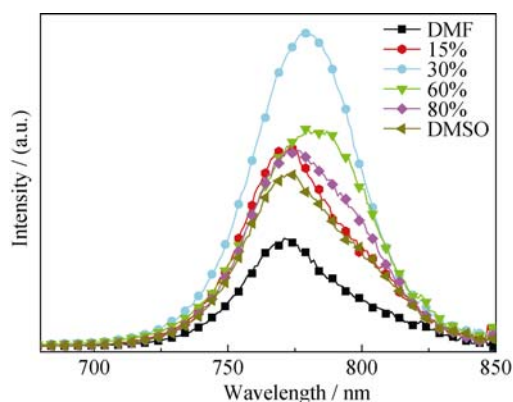


图 5 不同溶剂制备的钙钛矿薄膜的光致发光谱
Fig. 5 Steady-state photoluminescence spectra of perovskite films prepared by mixed solvents with different volume ratios

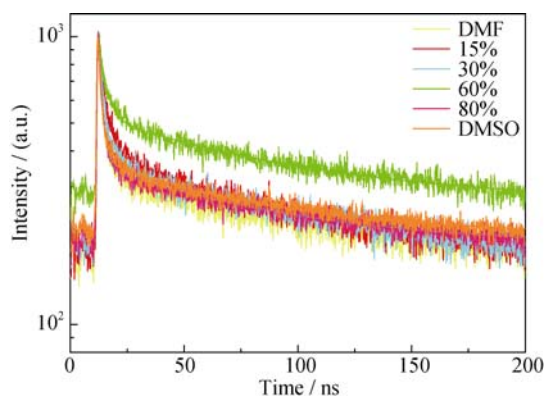


图 7 不同溶剂制备的钙钛矿薄膜时间分辨的光致发光谱
Fig. 7 TRPL of perovskite films prepared by mixed solvents with different volume ratios

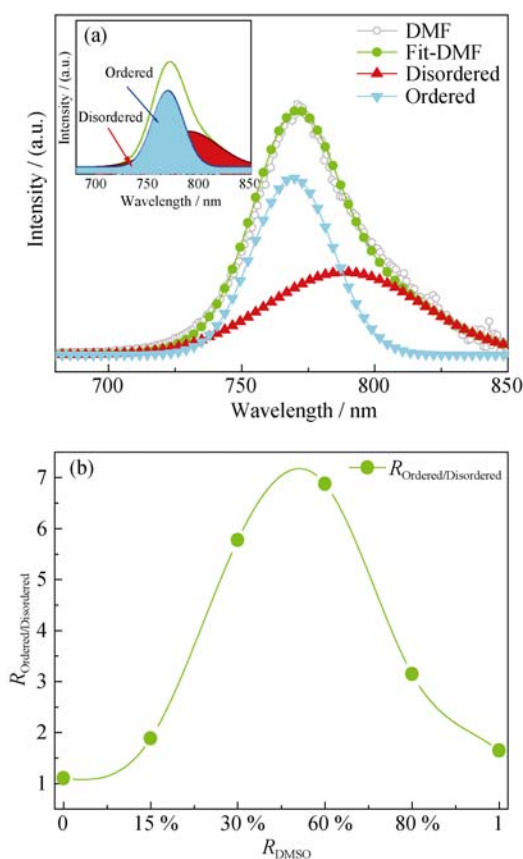


图 6 纯 DMF 溶剂制备的钙钛矿薄膜 PL 拟合结果(a)以及有序相和无序相比值随 DMSO 含量变化趋势图(b)
Fig. 6 Fit of PL spectrum for perovskite film based on pure DMF solvent (a); the change trend of the ratio of ordered to disordered phases with the increase of DMSO (b)

进行测量, 并采用双指数衰减函数拟合, 如图 7 所示。拟合函数公式为^[24]:

$$I(t) = A_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (2)$$

其中, A_1 、 A_2 为拟合参数, τ_1 、 τ_2 代表激子或载流子寿命。依据文献^[25], 主要存在两个发光过程, 一个

表 1 时间分辨的光致发光双指数衰减拟合参数

Table 1 Carrier lifetime extracted from TR-PL decay curves

Sample	τ_1/ns	τ_2/ns
DMF	2.0	81
15%	3.1	85
30%	2.6	94
60%	3.5	90
80%	1.8	77
DMSO	1.7	67

是快过程 τ_1 , 归因于双分子复合; 一个是慢过程 τ_2 , 归因于载流子在辐射通道中的复合^[26]。拟合得到的 τ_1 、 τ_2 列于表 1, 从表 1 可以看出, τ_1 随 DMSO 比例增加变化很小, 而 τ_2 先增大后减小。DMSO 含量较小时, 薄膜中 PbI_2 的含量和晶界较多, 缺陷态密度大, 因而载流子寿命 τ_2 较小; 随着 DMSO 比例增加, 薄膜中 PbI_2 的含量减小, 缺陷态密度减小(表现为 E_U 的减小), 因而 τ_2 逐渐增大。当 DMSO 含量增加到 30% 时, 载流子寿命最长。当 DMSO 含量进一步增大, τ_1 、 τ_2 均减小。这是由于过量的 DMSO (>60%) 导致带尾缺陷增加, 增加了载流子非辐射复合几率, 与稳态光致发光的淬灭相一致。载流子寿命与 DMSO 含量的关系表明微量的 PbI_2 可以有效钝化 DMSO 引起的缺陷。

将混合溶剂制备的钙钛矿薄膜组装成结构为 ITO/PEDOT: PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PC₆₁BM/BCP/Ag 平面异质结电池, 如图 8(a) 所示。图 8(b) 给出了 DMSO 含量为 30% 的电池截面图。图 9 给出了 AM 1.5 光照条件下钙钛矿电池的 $J-V$ 特性曲线, 电池的光伏参数列入表 2 中。电池的短路电流密度(J_{SC}), 开路电压(V_{OC}), 填充因子(FF)和转换效率(PCE)随着 DMSO 含量的增加而先增大后减小。当 DMSO 含

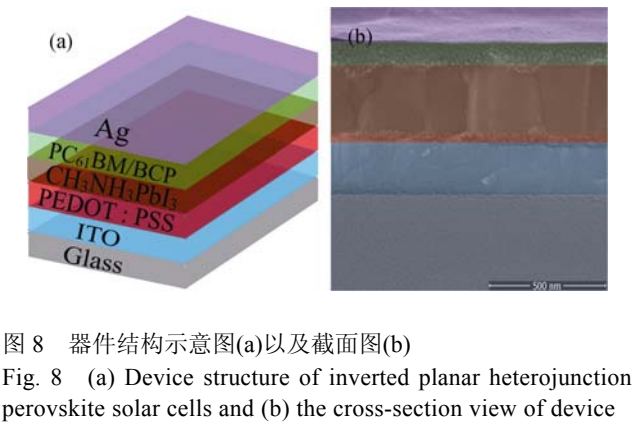


图 8 器件结构示意图(a)以及截面图(b)
Fig. 8 (a) Device structure of inverted planar heterojunction perovskite solar cells and (b) the cross-section view of device

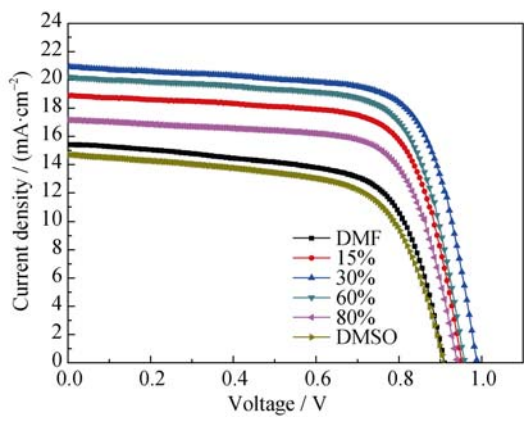


图 9 不同溶剂制备的钙钛矿电池的 J - V 特性曲线
Fig. 9 J - V characteristic curves of devices prepared by mixed solvents with different volume ratios

量较小时(<30%), 电池的 J_{SC} 较小, 这是由于钙钛矿吸收层薄膜质量差, 吸光度较低。并且该条件下薄膜晶粒尺寸较小, 载流子在传输过程中需要通过较多晶界, 发生严重复合, 从而导致 V_{OC} 和 FF 较低^[9], 因此电池 PCE 较低。随着 DMSO 含量增加, 薄膜中 PbI_2 含量逐渐减少。当 R_{DMSO} 为 30% 时, 微量的 PbI_2 有效钝化了薄膜缺陷, 表现为 E_U 的减少和载流子寿命的延长, 因此获得了最高的 V_{OC} 、 FF 和 PCE 。当 R_{DMSO} 为 30%~60% 时, 均匀致密的薄膜形貌和较大的晶粒尺寸, 使得薄膜光吸收最强, 产生了更多的光生电子空穴对, 因此获得了最高的 J_{SC} 。随着 DMSO 含量进一步增加(>60%), J_{SC} 、 V_{OC} 、 FF 以及 PCE 逐渐降低。 J_{SC} 减小是由于薄膜吸光度降低。同时过量的 DMSO 导致 $CH_3NH_3PbI_3$ 结晶质量降低并造成薄膜带尾缺陷增加, 抑制了载流子传输。因此, V_{OC} 和 FF 均降低, 最终导致电池 PCE 降低。

3 结论

以不同体积比的混合溶剂制备了钙钛矿薄膜及

表 2 不同溶剂制备的钙钛矿电池的光伏参数
Table 2 Photovoltaic parameters of devices prepared by mixed solvents with different volume ratios

Devices	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	V_{OC}/V	$FF/\%$	$PCE/\%$
DMF	15.4	0.91	66.3	9.3
15%	18.9	0.95	70.3	12.6
30%	20.9	0.99	72.8	15.1
60%	20.2	0.96	71.9	13.9
80%	17.2	0.94	69.2	11.2
DMSO	14.7	0.91	63.1	8.4

太阳电池, 研究了混合溶剂对钙钛矿材料微观结构、光电特性以及电池光伏特性的影响。结果表明, 在 DMF 中加入适量 DMSO 有利于提升钙钛矿薄膜的结晶质量。稳态 PL 拟合结果表明有序钙钛矿晶体含量随 DMSO 的增加而先增大后减小, 当 DMSO 含量为 60% 时, 有序相所占比例最高, 此时 XRD 图谱表明薄膜中无 PbI_2 杂相, 为 $CH_3NH_3PbI_3$ 纯相。当 DMSO 含量为 30%~60% 时, 薄膜光吸收最强, 但薄膜的 Urbach 能、TRPL 以及 XRD 分析结果表明, E_U 的减少和载流子寿命的延长与薄膜中微量 PbI_2 的存在有关。因此, 当 DMSO 含量为 30% 时, 微量的 PbI_2 可有效钝化钙钛矿薄膜缺陷, 相应器件的 V_{OC} 、 J_{SC} 和转换效率均高于其它样品。

参考文献:

[1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(17): 6050–6051.

[2] ETGAR L, GAO P, XUE Z, *et al.* Mesoscopic $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(42): 17396–17399.

[3] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, **338**(6107): 643–647.

[4] PARK N G. Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4**(15): 2423–2429.

[5] NOH J H, SANG H I, JIN H H, *et al.* Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Letters*, 2013, **13**(4): 1764–1769.

[6] JEON N J, NOH J H, YANG W S, *et al.* Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 2015, **517**(7535): 476–480.

[7] MATTEOCCHI F, RAZZA S, DI G F, *et al.* Solid-state solar modules based on mesoscopic organometal halide perovskite: a route

- towards the up-scaling process. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**(9): 3918–3923.
- [8] JENG J Y, CHIANG Y F, LEE M H, *et al.* CH₃NH₃PbI₃ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. *Advanced Materials*, 2013, **25**(27): 3727–3732.
- [9] IM J H, JANG I H, PELLET N, *et al.* Growth of CH₃NH₃PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Nanotechnology*, 2014, **9**(11): 927–932.
- [10] ZHAO Y, ZHU K. Solution chemistry engineering toward high-efficiency perovskite solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, **5**(23): 4175–4186.
- [11] WU Y, ISLAM A, YANG X, *et al.* Retarding the crystallization of PbI₂ for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(9): 2934–2938.
- [12] WAKAMIYA A, ENDO M, SASAMORI T, *et al.* Reproducible fabrication of efficient perovskite-based solar cells: X-ray crystallographic studies on the formation of CH₃NH₃PbI₃ Layer. *Chemistry Letters*, 2014, **43**(5): 711–713.
- [13] TANG Z, TANAKA S, ITO S, *et al.* Investigating relation of photovoltaic factors with properties of perovskite films based on various solvents. *Nano Energy*, 2016, **21**: 51–61.
- [14] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials*, 2014, **13**(9): 897–903.
- [15] LI W, FAN J, LI J, *et al.* Controllable grain morphology of perovskite absorber film by molecular self-assembly toward efficient solar cell exceeding 17%. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(32): 10399–10405.
- [16] CAI B, ZHANG W H, QIU J, *et al.* Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, **36**(8): 1183–1190.
- [17] YANG W S, NOH J H, JEON N J, *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, **348**(6240): 1234–1237.
- [18] CHEN Q, ZHOU H, HONG Z, *et al.* Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(2): 622–625.
- [19] ZHAO L, LUO D, WU J, *et al.* High-performance inverted planar heterojunction perovskite solar cells based on lead acetate precursor with efficiency exceeding 18%. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(20): 3508–3514.
- [20] IKHMAYIES S J, AHMAD-BITAR R N. An investigation of the bandgap and Urbach tail of vacuum-evaporated SnO₂ thin films. *Physica Scripta*, 2011, **84**(5): 143–146.
- [21] WASSNER T A, LAUMER B, MAIER S, *et al.* Optical properties and structural characteristics of ZnMgO grown by plasma assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**(2): 023505–1–6.
- [22] LIU F, DONG Q, WONG M K, *et al.* Is excess PbI₂ beneficial for perovskite solar cell performance. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6**(7): 1502206–1–9.
- [23] PARK B W, JAIN S M, ZHANG X, *et al.* Resonance Raman and excitation energy dependent charge transfer mechanism in halide-substituted hybrid perovskite solar cells. *ACS Nano*, 2015, **9**(2): 2088–2101.
- [24] PELLET N, GAO P, GREGORI G, *et al.* Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting. *Angewandte Chemie*, 2014, **53**(12): 3151–3157.
- [25] CHEN Q, ZHOU H, SONG T B, *et al.* Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano Letters*, 2014, **14**(7): 4158–4163.
- [26] XING G, MATHEWS N, SUN S, *et al.* Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science*, 2013, **342**(6156): 344–347.