

doi: 10.11857/j.issn.1674-5124.2018.12.024



NMP 溶剂退火制备高效钙钛矿太阳能电池

窦尚轶, 卫东, 蒋皓然, 刘新, 黄浩, 李美成

(华北电力大学可再生能源学院 新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206)

摘要: 钙钛矿薄膜中的 PbI_2 缺陷会引起载流子复合, 降低电池性能。通过对一步法制备的钙钛矿薄膜进行 NMP(N-甲基吡咯烷酮)溶剂退火, 减少热处理过程中有机阳离子的损失, 实现钙钛矿晶界处 PbI_2 缺陷的减少, 同时增大晶粒尺寸、实现薄膜粗糙度及起伏度的调控。结果表明 NMP 溶剂退火方法可抑制薄膜中的非辐射复合, 降低缺陷态浓度, 实现薄膜光吸收的增强, 从而提高钙钛矿太阳能电池的短路电流和填充因子。与未经过 NMP 溶剂退火处理的电池相比, 该方法制备的钙钛矿太阳能电池的平均效率提高 10.51%, 最高效率提高 22.15%。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; PbI_2 缺陷; 溶剂退火; N-甲基吡咯烷酮; 缺陷态

中图分类号: TM914.4+2

文献标志码: A

文章编号: 1674-5124(2018)12-0135-06

Efficient perovskite solar cells fabricated through NMP solvent annealing

DOU Shangyi, WEI Dong, JIANG Haoran, LIU Xin, HUANG Hao, LI Meicheng

(State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, School of Renewable Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: PbI_2 defects in the perovskite films may cause carrier recombination, resulting in the degradation of device performances. The fabricated perovskite films through one-step spin-coating method was treated by solvent annealing with NMP (N-Methyl-2-pyrrolidinone), which reduces the loss of organic cation during the thermal annealing process, thus leading to the decrease of PbI_2 defects located in the grain boundaries. Meanwhile, larger grain sizes and the control of the roughness, waviness of the films are realized. The result shows that the NMP solvent annealing inhibits the nonradiative recombination in the perovskite films and decreases the concentrations of the trap states, while increasing the light absorption of the films. So, the short circuit current and fill factor of the perovskite solar cells are enhanced. Compared with devices without NMP solvent annealing treatment, the average and the optimal efficiency of the as-prepared perovskite solar cells based on this method increase by 10.51% and 22.15%, respectively.

Keywords: perovskite solar cells; PbI_2 defects; solvent annealing; N-Methyl-2-pyrrolidinone; trap states

收稿日期: 2018-09-11; 收到修改稿日期: 2018-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(51772096);北京市能源领域技术协同创新项目(Z181100005118002)

作者简介: 窦尚轶(1991-), 男, 河南平顶山市人, 硕士研究生, 专业方向为钙钛矿太阳能电池。

通信作者: 李美成(1973-), 男, 山东菏泽市人, 教授, 博士, 主要研究方向为新能源材料与器件。

0 引言

近年来,钙钛矿太阳能电池以其制备简单、成本低、载流子寿命长、迁移率高等优点^[1-2],引起了广泛关注,并取得了快速发展。通过不断优化,其能量转换效率已达 23.3%^[3-4]。钙钛矿薄膜的晶粒尺寸、结晶特性、缺陷态浓度等是影响薄膜光电特性的重要因素^[5-6],直接决定所制备钙钛矿太阳能电池的性能优劣。

在钙钛矿薄膜制备过程中,受前驱体组分、退火温度等因素的影响,所制备薄膜会包含大量 PbI_2 缺陷^[7-8]。这些缺陷存在于薄膜的晶界及表面,会成为光生载流子的复合中心,从而造成载流子在传输过程中的损失^[9],导致电池性能的降低^[10]。为此,张维佳等^[11]通过调节前驱体中 DMSO 的含量抑制了薄膜制备过程中 PbI_2 缺陷的形成;朱瑞等^[12]通过胍盐溴化法制备钙钛矿从而减少了 $\text{PbI}_{1.5}\text{Br}_{0.5}$ 。

本文提出一种用 NMP 进行溶剂退火制备钙钛矿薄膜的方法。通过调整溶剂退火过程中 NMP 的浓度,有效减少了所制备薄膜中的 PbI_2 缺陷,抑制了薄膜中非辐射复合的发生。将这种薄膜组装成钙钛矿太阳电池,可以显著提高短路电流和填充因子,改善电池的能量转换效率,其最高效率可达 18.91%。

1 实验及表征

1.1 实验药品

西安宝莱特光电科技有限公司:甲基碘化铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)、甲脒氢碘酸盐($\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$)、2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD),纯度 99.5%;阿法埃莎(中国)化学有限公司:碘化铅(PbI_2)、 SnO_2 胶体前驱液;Acros Organics 公司:二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、氯苯以及 N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

1.2 溶液配制

将 1 mL SnO_2 胶体前驱液用 5 mL 去离子水稀释得到所需 SnO_2 溶液,以制备电子传输层。将 0.171 9 g $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 、0.476 7 g $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 1.844 g PbI_2 加入 DMSO 与 DMF 体积比为 1:4 的混合溶剂中,并在室温下放置于充满氮气的手套箱中搅拌 2 h,以制备钙钛矿层。将 0.072 3 g Spiro-OMeTAD、26.6 μL 叔丁基吡啶(TBP)、17.5 μL 的锂盐(LiTFSI)和 20 μL 的钴盐(FK102-Co)溶解在 1 mL 氯苯中,并在室温下放置于充满氮气的手套箱中搅拌 6 h,作为制备空穴传输层的前驱液;其中, Li-TFSI、

FK102-Co 均溶解在氯苯中。

1.3 电池制备及表征

分别用去离子水、无水乙醇、丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗 ITO 玻璃基底 20 min,并在氮气流下干燥,将基底置于紫外臭氧清洗机中处理 15 min 备用。在处理过的 ITO 上以 3 000 r/min 的转速旋涂 SnO_2 溶液,旋涂时间为 30 s,并在加热台上 150 $^\circ\text{C}$ 退火 30 min。待退火结束冷却至室温,将其再次置于紫外臭氧清洗机中处理 15 min,并转移至氮气手套箱中。在 SnO_2 上以 4 000 r/min 的转速旋涂钙钛矿前驱体溶液,旋涂时间为 30 s,旋涂过程中滴加 0.5 mL 反溶剂乙醚;旋涂结束后,将钙钛矿薄膜置于加热台上在 130 $^\circ\text{C}$ 下退火 20 min。退火过程中,在加热台中央滴加 NMP 溶剂,并将培养皿罩在钙钛矿薄膜上方。待退火结束、冷却至室温后,将 Spiro-OMeTAD 溶液旋涂在钙钛矿薄膜上,旋涂速度为 4 000 r/min,时间为 30 s。最后,在薄膜表面蒸镀 80 nm 厚的金电极。

钙钛矿的 SEM 表面形貌图由扫描电子显微镜(HITACHI S-4800)表征、AFM 图由原子力显微镜(Agilent 5500)表征、XRD 图谱由 X 射线衍射仪(D8 focus)表征、紫外-可见光吸收光谱由紫外-可见光分光光度计(UV-2600)表征、钙钛矿薄膜的稳态 PL 谱由稳态瞬态荧光光谱仪(FLS920)表征。电池的 $J-V$ 曲线(反扫)是由能量密度为 100 mW/cm^2 的太阳光模拟器、在 AM 1.5 G 光照下,用数字源表(Keithley 2400)测量得到的;其中阶跃电压为 12 mV,延迟时间为 10 ms。

2 实验结果与讨论

2.1 钙钛矿薄膜表面 SEM 形貌表征

首先,对钙钛矿薄膜在不同 NMP 浓度(0, 10, 25, 50 μL)下进行溶剂退火处理,并使用扫描电子显微镜(SEM)对所得样品的表面形貌进行表征。图 1 为钙钛矿薄膜在不同 NMP 浓度(0, 10, 25, 50 μL)下溶剂退火后得到的 SEM 形貌图。可以明显看出,在每幅图中钙钛矿晶粒的晶界处均有白色的 PbI_2 存在^[12-13];两种放大倍数下,与未经过 NMP 溶剂退火(0 μL)的钙钛矿薄膜相比,溶剂退火处理过的钙钛矿薄膜表面的 PbI_2 缺陷明显减少;其中,25 μL NMP 处理过的钙钛矿薄膜表面的 PbI_2 缺陷最少。这可能是由于 NMP 沸点高、饱和蒸气压低^[14],在溶剂退火的过程中,与有机阳离子(FA^+ 、 MA^+)之间的

反应能比 DMSO 大^[15], NMP 蒸发得更慢, 减少了有机阳离子的挥发, 使得有机阳离子与 PbI_2 能够充分反应, 促进了钙钛矿晶粒的形核生长, 抑制了钙钛矿薄膜中 PbI_2 缺陷的形成。

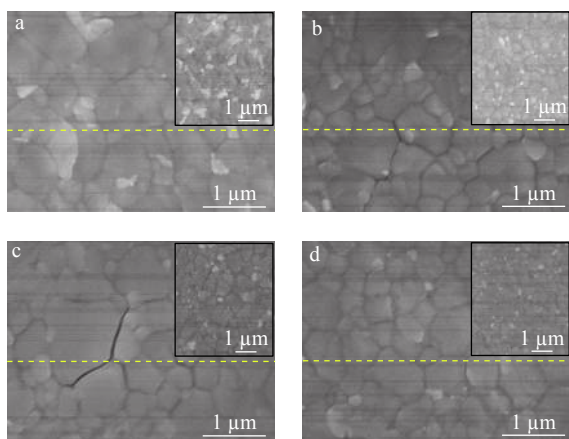


图1 30 K放大倍数下钙钛矿薄膜在不同 NMP 浓度 (0, 10, 25, 50 μL) 下溶剂退火后的 SEM 形貌图 (插图为 10 K 放大倍数下对应钙钛矿薄膜的 SEM 形貌图)

此外, 从图1也可以看出, NMP 溶剂退火后, 钙钛矿的晶粒尺寸有所增大。为精确统计不同浓度的 NMP 溶剂退火对钙钛矿晶粒尺寸的影响, 在图1(a), (b), (c), (d)同一位置(虚线处)对钙钛矿的晶粒尺寸进行统计。经过统计, 未经过 NMP 溶剂退火的钙钛矿的平均晶粒尺寸约为 630.1 nm; 10, 25, 50 μL NMP 溶剂退火后的钙钛矿的平均晶粒尺寸分别约为 670.7, 716.5, 688.2 nm。这是因为在溶剂退火的过程中, 溶剂气体分子在钙钛矿表面凝结成液相, 进而溶解钙钛矿, 促进钙钛矿再结晶, 增大了晶粒尺寸^[16]。钙钛矿薄膜中 PbI_2 缺陷的减少和晶

粒尺寸的增大有助于减少晶界处等缺陷、降低钙钛矿薄膜中的缺陷态浓度; 同时, 薄膜表面更为致密、平整。这利于钙钛矿太阳能电池性能的提升。

2.2 钙钛矿薄膜物相、光学特性表征

随后, 进一步用 X 射线衍射仪(XRD)、稳态荧光光谱仪(PL)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis spectrophotometer)对不同 NMP 浓度溶剂退火后的钙钛矿薄膜的物相信息和光学特性进行表征分析, XRD 图、PL 谱、吸收谱如图2所示。根据已报道的结果, PbI_2 的特征峰位于 12.67° 附近, 代表(001)晶面的衍射^[11, 13, 17]; 钙钛矿的特征峰位于 14.2° 附近, 代表(110)晶面的衍射^[11, 17-18]。从图2(a)可以看出, 随 NMP 浓度的增大, PbI_2 的特征峰被显著抑制。为进一步研究不同 NMP 浓度溶剂退火后的钙钛矿薄膜中 PbI_2 缺陷的变化, 对图中不同薄膜样品 XRD 图谱中 PbI_2 和 $\text{FA}_{0.25}\text{MA}_{0.75}\text{PbI}_3$ 钙钛矿衍射峰的强度值作比值计算。通过计算得到, 随 NMP 浓度从 0 μL 增加到 50 μL , 对应钙钛矿 XRD 图谱中 PbI_2 和钙钛矿衍射峰的强度之比分别为 0.076、0.068、0.061、0.042。可以得出, 随着 NMP 浓度的增大, 钙钛矿薄膜中的 PbI_2 缺陷减少, 该结果与图1中 NMP 溶剂退火减少了 PbI_2 缺陷的结果相一致。

为了研究钙钛矿薄膜缺陷态的变化, 对钙钛矿薄膜进行了光致发光表征(PL 测试), 得到钙钛矿在不同 NMP 浓度(0, 10, 25, 50 μL)下溶剂退火后的 PL 谱如图2(b)所示。其中, 测试激发波长为 470 nm, 发射波长为 790 nm, 光从钙钛矿薄膜一侧入射。可以看到, 钙钛矿薄膜经过 NMP 溶剂退火后的荧光发光强度显著高于未经过溶剂退火的钙钛矿薄膜; 其中, NMP 浓度为 25 μL 时钙钛矿薄膜的荧

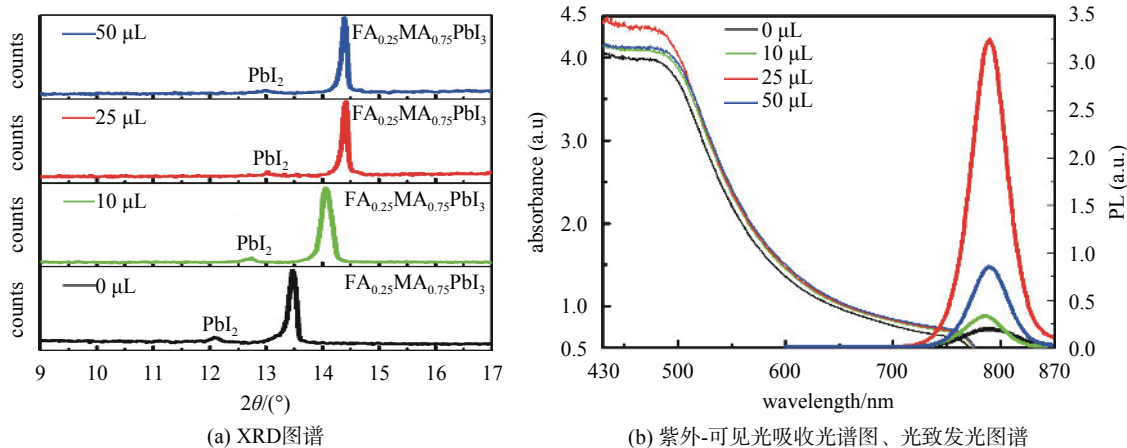


图2 不同 NMP 浓度 (0, 10, 25, 50 μL) 溶剂退火后钙钛矿薄膜的物相、光学特性

光发光强度最高。这表明 NMP 有效抑制了钙钛矿薄膜中非辐射复合的发生,减少了钙钛矿薄膜中的缺陷态浓度。根据以上实验结果,推测这是由于 NMP 有效减少了钙钛矿薄膜中由 PbI_2 引起的缺陷,从而抑制了钙钛矿薄膜中非辐射复合的发生。

然后对不同 NMP 浓度 (0, 10, 25, 50 μL) 溶剂退火后的钙钛矿薄膜进行紫外-可见光吸收光谱表征 (UV-Vis), 结果如图 2(b) 所示。在 430~780 nm 整个可见光范围, NMP 溶剂退火后的钙钛矿薄膜的吸收强度均高于未经过溶剂退火的钙钛矿; 在 520~780 nm 长波段范围, 不同浓度 NMP 溶剂退火后钙钛矿吸收强度相近; 在 430~520 nm 高效吸收波段, 25 μL NMP 处理后的钙钛矿的吸收强度明显高于其他两种浓度对应的钙钛矿。这说明 NMP 溶剂退火后, 钙钛矿薄膜的光吸收增强, 在 25 μL NMP

处理时整体吸收最强。光吸收的增强可以有效增大钙钛矿太阳能电池的电流。

2.3 钙钛矿薄膜表面 AFM 形貌表征

为进一步探究钙钛矿薄膜在不同 NMP 浓度 (0, 10, 25, 50 μL) 下溶剂退火后光吸收增强的原因, 对相应的钙钛矿薄膜使用原子力显微镜 (AFM) 进行表征, 得到三维 AFM 形貌图如图 3 所示。通过 AFM 分析软件计算, 得到整个区域的均方根粗糙度分别为 7.49, 11.75, 13.98, 12.15 nm; 如图 3 所示, NMP 处理过的钙钛矿薄膜晶粒具有非常明显的钟乳石结构, 计算得到薄膜起伏的最大值与最小值之差分别为 $\Delta_a=66\text{nm}$ 、 $\Delta_b=80\text{nm}$ 、 $\Delta_c=96\text{nm}$ 、 $\Delta_d=82\text{nm}$ 。这表明 NMP 处理过的钙钛矿薄膜的粗糙度、起伏度均变大了, 且在 25 μL NMP 处理时粗糙度、起伏度最大, 这可能是由晶粒的长大造成的^[19]。

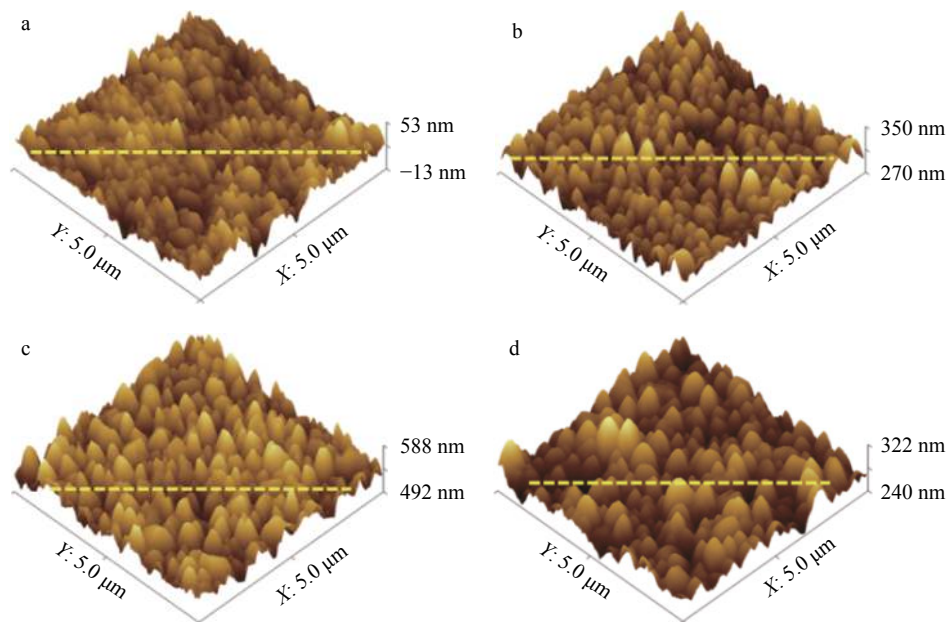


图3 钙钛矿薄膜在不同 NMP 浓度 (0, 10, 25, 50 μL) 下溶剂退火后的 3D AFM 形貌图

为精确统计钙钛矿薄膜在不同 NMP 浓度 (0, 10, 25, 50 μL) 下溶剂退火后粗糙度、起伏度的变化, 在图 3 中同一位置 (虚线处) 对钙钛矿薄膜表面的粗糙度、起伏度的平均值和均方根值进行统计, 统计结果如表 1 所示。可以看出, NMP 溶剂退火处理后, 钙钛矿薄膜的平均粗糙度、均方根粗糙度、平均起伏度、均方根起伏度均明显增加, 且在 25 μL NMP 溶剂退火后达到最大。综合以上结果可知, NMP 溶剂退火后, 钙钛矿薄膜的粗糙度、起伏度增大, 这造成薄膜光散射的增强, 从而导致钙钛矿薄

膜光吸收的增强^[20]。

2.4 钙钛矿太阳能电池性能表征

为探究 NMP 溶剂退火对钙钛矿太阳能电池性

表 1 图 3 中对应虚线处的粗糙度、起伏度参数

参数		a	b	c	d
粗糙度	平均粗糙度/nm	1.59	5.98	6.96	1.68
	均方根粗糙度/nm	2.01	7.35	8.63	2.12
起伏度	平均起伏度/nm	4.24	5.93	8.49	7.86
	均方根起伏度/nm	5.07	7.44	10.02	9.68

能的影响, 将 NMP 处理过的钙钛矿薄膜制备成钙钛矿太阳能电池并进行 $J-V$ 测试, 不同 NMP 的浓度 (0, 10, 25, 50 μL) 时对应的电池平均性能参数如表 2 所示。可以看出, NMP 溶剂退火处理显著增强了电池的短路电流和填充因子, 从而大大提升了电池的能量转换效率, 且在 25 μL NMP 处理时电池的平均能量转换效率最高, 为 18.18%; 与未经过 NMP 溶剂退火处理的电池相比, 提高了 10.51%。

表 2 NMP 的浓度为 0, 10, 25, 50 μL 时对应的电池平均性能参数

NMP 浓度	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$FF/\%$	$PCE/\%$
0 μL	21.500	1.044	73.23	16.45
10 μL	22.842	1.054	73.56	17.70
25 μL	23.063	1.057	74.62	18.18
50 μL	22.369	1.051	73.24	17.21

为进一步对比不同 NMP 浓度 (0, 10, 25, 50 μL) 溶剂退火处理的钙钛矿薄膜制备成的电池性能, 从上述每组样品中选出能量转换效率最高的电池进行对比。每组具有最高能量转换效率的电池的性能参数如表 3 所示, 对应电池的 $J-V$ 曲线如图 4 所示。从表 3 可以看出, NMP 溶剂退火处理后电池的最高效率为 18.91%, 与未经过 NMP 溶剂退火处理的电池相比, 提高了 22.15%。

从图 4 (a) 可以看出, 经过 NMP 溶剂退火处理的钙钛矿太阳能电池的短路电流和开路电压明显高于未经过溶剂退火处理的钙钛矿太阳能电池; 且 25 μL NMP 溶剂退火处理的钙钛矿太阳能电池的短路电流和开路电压最大。此外, 将未经过 NMP

表 3 NMP 的浓度为 0, 10, 25, 50 μL 时性能最优的电池参数

NMP 浓度	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$FF/\%$	$PCE/\%$
0 μL	20.887	1.018	72.78	15.48
10 μL	22.970	1.031	72.44	17.15
25 μL	23.680	1.083	73.74	18.91
50 μL	22.492	1.070	72.10	17.35

溶剂退火的钙钛矿太阳能电池的性能与 NMP 处理过的具有最优性能的电池对比, 如图 4 (b) 所示。未经过 NMP 溶剂退火的钙钛矿太阳能电池的短路电流、开路电压、填充因子和能量转换效率分别为 $J_{sc}=20.887 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $V_{oc}=1.018 \text{ V}$ 、 $FF=72.78\%$ 、 $PCE=15.48\%$; 具有最优性能的电池的短路电流、开路电压、填充因子和能量转换效率分别为 $J_{sc}=23.680 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $V_{oc}=1.083 \text{ V}$ 、 $FF=73.74\%$ 、 $PCE=18.91\%$ 。

从以上钙钛矿薄膜的 SEM、AFM 形貌, 光学特性, 以及钙钛矿太阳能电池的 $J-V$ 性能可以看出, NMP 对钙钛矿太阳能电池性能的提升有着显著影响, 是由于 NMP 在溶剂退火过程中使有机阳离子与 PbI_2 能够充分反应, 促进了钙钛矿晶粒的形核生长, 增大了晶粒尺寸, 抑制了晶界处 PbI_2 缺陷的形成, 进而减少了钙钛矿薄膜中的非辐射复合; 同时, 钙钛矿薄膜的粗糙度、起伏度增大, 可能造成薄膜光散射的增强, 从而增大钙钛矿薄膜光吸收的强度, 这有利于钙钛矿太阳能电池短路电流和填充因子的增大, 进而提升电池的性能。

3 结束语

对在不同 NMP 浓度 (0, 10, 25, 50 μL) 下一步法制备的钙钛矿 ($\text{FA}_{0.25}\text{MA}_{0.75}\text{PbI}_3$) 薄膜进行溶剂退

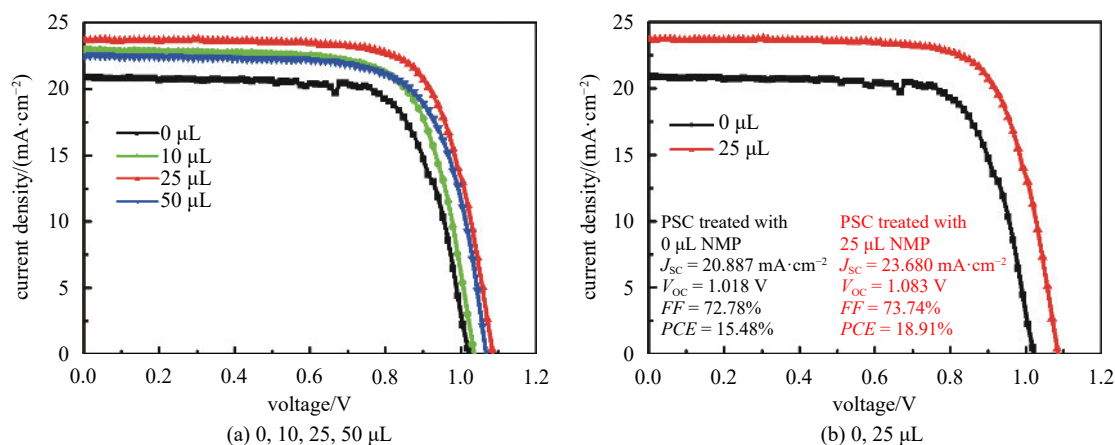


图 4 不同 NMP 浓度处理后所得到最优的电池 $J-V$ 曲线

火处理,对其形貌、物相及光学特性进行 SEM、AFM、XRD、PL、UV-Vis 等表征。发现与未经过溶剂退火处理的钙钛矿薄膜相比,溶剂退火处理后钙钛矿晶界处的 PbI_2 缺陷明显减少,钙钛矿薄膜晶粒尺寸有所增大,这抑制了钙钛矿薄膜中非辐射复合的发生,降低了薄膜中的缺陷态浓度;溶剂退火处理后钙钛矿薄膜的粗糙度、起伏度变大,造成了薄膜光散射的增强,从而增强了钙钛矿薄膜的光吸收。而且,25 μL NMP 处理过的薄膜中 PbI_2 缺陷显著减少,平均晶粒尺寸从 630.1 nm 增大到 716.5 nm,荧光发光强度增高,薄膜的粗糙度从 7.49 nm 增大到 13.98 nm、起伏度从 66 nm 增大到 96 nm,光吸收增强;经过优化后,基于 25 μL NMP 处理过的钙钛矿薄膜制备的电池短路电流、填充因子、能量转换效率分别达到 23.680 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、73.74%、18.91%。本文工作提出了一种降低钙钛矿薄膜表面 PbI_2 缺陷的新方法,为实现钙钛矿太阳能电池效率的提升提供了一种新的思路。

参考文献

- [1] WEHRENFENNIG C, EPERON GE, JOHNSTON MB, et al. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(10): 1584-1589.
- [2] PONSECA CS JR, SAVENIJE TJ, ABDELLAH M, et al. Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(14): 5189-92.
- [3] WEI D, JI J, SONG D, et al. A TiO_2 embedded structure for perovskite solar cells with anomalous grain growth and effective electron extraction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 5(4): 1406-1414.
- [4] WEI D, MA F, WANG R, et al. Ion-migration inhibition by the cation- π interaction in perovskite materials for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(31): e1707583.
- [5] CUI P, FU P, WEI D, et al. Reduced surface defects of organometallic perovskite by thermal annealing for highly efficient perovskite solar cells[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(92): 75622-75629.
- [6] XIAO Z, DONG Q, BI C, et al. Solvent annealing of perovskite-induced crystal growth for photovoltaic-device efficiency enhancement[J]. *Advanced Materials*, 2015, 26(37): 6503-6509.
- [7] HONG D, WAN S, TIAN Y. Characterization of quenching defects in methylammonium lead triiodide($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 192: 1191-1195.
- [8] ZU F, AMSALEM P, SALZMANN I, et al. Impact of white light illumination on the electronic and chemical structures of mixed halide and single crystal perovskites[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(9): 1700139.
- [9] SONG D, WEI D, CUI P, et al. Dual function interfacial layer for highly efficient and stable lead halide perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(16): 6091-6097.
- [10] YANG Y, YANG M, MOORE D T, et al. Top and bottom surfaces limit carrier lifetime in lead iodide perovskite films[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(2): 16207.
- [11] MA D, ZHANG W, JIANG Z, et al. Enhanced photovoltaic performance of the inverted planar perovskite solar cells by using mixed phase crystalline perovskite film with trace amounts of PbI_2 as an absorption layer[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(41): 22607-22620.
- [12] LUO D, YANG W, WANG Z, et al. Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Science*, 2018, 360(6396): 1442-1446.
- [13] MEIER T, GUJAR TP, SCHÖNLEBER A, et al. Impact of excess PbI_2 on the structure and the temperature dependent optical properties of methylammonium lead iodide perovskites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(28): 7512-7519.
- [14] KULKARNI A, SINGH T, IKEGAMI M, et al. Photovoltaic enhancement of bismuth halide hybrid perovskite by N-methyl pyrrolidone-assisted morphology conversion[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(16): 9456-9460.
- [15] LEE JW, DAI Z, LEE C, et al. Tuning molecular interactions for highly reproducible and efficient formamidinium perovskite solar cells via adduct approach[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 13(4): e0194422.
- [16] JIANG L, CHENG G, HE X, et al. Improved crystallization of perovskite films by optimized solvent annealing for high efficiency solar cell[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(43): 24008.
- [17] REN Y, DING X, ZHU J, et al. A bi-functional additive for linking PI_2 , and decreasing defects in organo-halide perovskites[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, 758: 171-176.
- [18] WANG C, ZHAO D, YU Y, et al. Compositional and morphological engineering of mixed cation perovskite films for highly efficient planar and flexible solar cells with reduced hysteresis[J]. *Nano Energy*, 2017, 35: 223-232.
- [19] OBIOZO EZE V, MORI T. Enhanced photovoltaic performance of planar perovskite solar cells fabricated in ambient air by solvent annealing treatment method[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55(12): 122301.
- [20] SEOL DJ, LEE JW, PARK NG. On the role of interfaces in planar-structured $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ perovskite solar cells[J]. *Chemsuschem*, 2015, 8(14): 2414-2419.

(编辑:李刚)