

doi:10.3788/gzxb20174603.0331004

# 钙钛矿薄膜的微结构和光电特性优化

郭秀斌<sup>1</sup>, 于威<sup>1</sup>, 李婧<sup>1</sup>, 蒋昭毅<sup>2</sup>

(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, 河北 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:** 分别以纯二甲基甲酰胺、纯二甲基亚砷以及二者不同比例的混合物作为前驱体溶剂, 制备钙钛矿薄膜样品。将薄膜样品分为两组, 分别将其置于氮气氛围中进行热退火和二甲基亚砷蒸汽氛围中进行溶剂退火, 并对薄膜样品的微观结构和光电特性进行系统研究分析。结果表明, 与热退火相比, 经溶剂退火后样品的平均晶粒尺寸和均匀性显著提升, 从而减小了薄膜中晶粒边界或界面的体积分数。采用混合前驱体溶剂和后续溶剂退火增加了薄膜的厚度和可见光的利用率, 有效改善了薄膜形貌, 优化了结晶质量。同时薄膜光致发光强度的增加, 表明薄膜缺陷态密度降低。采用优化后的钙钛矿薄膜作为吸收层制备太阳能电池, 其光电转换效率达到 15.7%。

**关键词:** 太阳能电池; 钙钛矿; 溶剂退火; 薄膜形貌; 光电特性

**中图分类号:** O472; O649

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-4213(2017)03-0331004-7

## Optimization of Microstructure and Photoelectric Properties of Perovskite Thin Films

GUO Xiu-bin<sup>1</sup>, YU Wei<sup>1</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, JIANG Zhao-yi<sup>2</sup>

(1 College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

(2 School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** Using the pure N,N-dimethyl formamide, pure dimethyl sulfoxide and mixed solvents with different proportion as precursor solvent, respectively, the perovskite thin film samples were prepared. The samples were divided as two sets, one set was processed by thermal annealing in N<sub>2</sub> atmosphere, while the other set was processed by solvent annealing in dimethyl sulfoxide vapor atmosphere. The microstructure and optoelectronic properties of the samples were systematically analyzed. The results show that, compared with the thermal annealing, the grain size and uniformity of samples can be significantly improved by solvent annealing, which reduces volume fraction of grain boundaries or interfaces in the films. By solvent annealing and mixed solvents, the absorption and utilization ratio of visible light are enhanced, the morphology is improved, and the crystallization quality is optimized. The increasing of photoluminescence intensity indicates that the defect densities of thin film are reduced. Thin film solar cells were fabricated using the optimized perovskite film as the absorber layer, and a conversion efficiency of 15.7% was achieved.

**Key words:** Solar cells; Perovskite; Solvent annealing; Thin film morphology; Photoelectric properties

**OCIS Codes:** 310.1860; 310.3840; 310.6860; 160.5140; 160.6000

## 0 引言

近几年,钙钛矿太阳能电池因其飞速提升的效率受到人们的广泛关注<sup>[1-4]</sup>。其中,甲胺铅碘(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>)

**基金项目:** 国家自然科学基金(No. 51572008)、河北省科技计划(No. 13214315)和河北省高等学校科技研究(No. QN20131115)资助

**第一作者:** 郭秀斌(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为光学工程。Email: 1067654456@qq.com

**导师(通讯作者):** 于威(1965-),男,教授,博导,主要研究方向为新型太阳能电池材料制备及高效光伏器件结构设计。Email: yuwei@hbu.edu.com

**收稿日期:** 2016-10-09; **录用日期:** 2016-12-08

<http://www.photon.ac.cn>

是最常用的电池吸收层材料<sup>[5-6]</sup>,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<sup>[7-8]</sup>.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  可以由碘化铅( $\text{PbI}_2$ )和甲基碘化铵(Methylammonium Iodide, MAI)前驱体采用多种制备方法合成<sup>[9-10]</sup>. 其中,溶液旋涂法因制备方法简单、成本低,成为目前最普遍采用的方法<sup>[11]</sup>.

利用溶液旋涂法制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜,前驱体溶剂的选择对薄膜形貌和结晶质量的优化十分关键<sup>[12]</sup>. Han, Qiu, Tang 等将几种常用溶剂以不同体积比例混合作为前驱体溶剂<sup>[13]</sup>,发现混合溶剂制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜形貌和结晶质量有很大提升<sup>[14-15]</sup>. 但是晶粒尺寸仍然是制备较厚吸收层的限制因素,难以充分发挥钙钛矿材料长载流子输运距离的优势. 热退火(Thermal Annealing, TA)在一定程度上可以增加钙钛矿平均晶粒尺寸和结晶度,但是作用有限,而且高温退火或者长时间低温退火会破坏钙钛矿薄膜,使钙钛矿分解成  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  等,导致器件效率降低<sup>[16]</sup>. 因此,成膜过程中退火温度通常在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  左右<sup>[17-18]</sup>. Huang, Liu 等<sup>[19-20]</sup>采用溶剂退火(Solvent Annealing, SA)的方法调控薄膜形貌和晶粒尺寸,平均晶粒尺寸可从几百纳米增加到几微米,2倍于通常吸收层厚度的器件,仍然具有可观的短路电流密度. 因此在采用混合溶剂的基础上,对薄膜样品进行溶剂退火处理,有望实现对钙钛矿吸收层材料的进一步优化.

本文通过优化混合前驱体溶剂配比和后续溶剂退火等方法以提升钙钛矿薄膜的平均晶粒尺寸和均匀性,增加薄膜厚度,电导率、薄膜吸光度以及光致发光强度,提高钙钛矿太阳能电池器件性能.

## 1 实验部分

### 1.1 衬底处理及前驱体制备

实验所用的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,同时增加表面亲水性. 用纯二甲基甲酰胺(N,N-Dimethyl Formamide, DMF)溶剂、纯二甲基亚砷(Dimethyl Sulfoxide, DMSO)溶剂以及体积比( $V_{\text{DMSO}}/V_{\text{DMF}}$ )分别为 3:7、3:2、4:1的混合溶剂配置一系列浓度为 1 mol/L 的  $\text{PbI}_2$  前驱体溶液,  $70\text{ }^\circ\text{C}$  加热搅拌过夜,用针式过滤器( $0.45\text{ }\mu\text{m}$ )过滤以得到澄清的  $\text{PbI}_2$  溶液. MAI 溶液所用溶剂为异丙醇,浓度为 40 mg/mL.

### 1.2 钙钛矿薄膜器件制备

在清洗好的玻璃上先后旋涂制备  $\text{PbI}_2$  层和 MAI 层,旋涂转速均为 3000 r/min. 其中一批样品直接在充  $\text{N}_2$  的手套箱中  $100\text{ }^\circ\text{C}$  退火 1 h;另一批样品则用培养皿覆盖并在边沿滴加  $10\text{ }\mu\text{L}$  的 DMSO,使得样品在 DMSO 蒸汽氛围中  $100\text{ }^\circ\text{C}$  退火 1 h.  $\text{PbI}_2$  和 MAI 相互扩散,交互反应生成  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜. 钙钛矿电池以氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)玻璃为衬底,首先在刻蚀好的 ITO 玻璃上旋涂聚 3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)溶液,并在恒温鼓风干燥箱中  $130\text{ }^\circ\text{C}$  退火 12 min,制得空穴传输层,然后利用两步沉积法,在空穴传输层上旋涂制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  吸收层,随后在吸收层上旋涂[6,6]-4-苯基-C61-丁酸甲酯( $\text{PC}_{61}\text{BM}$ )的氯苯溶液,并在手套箱中  $100\text{ }^\circ\text{C}$  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

制备在玻璃衬底上的钙钛矿薄膜的表面形貌图像采用美国 FEI 公司的型号为 NOVA NANOSEM 450 扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)获得. 薄膜 X 射线衍射(X Ray Diffraction, XRD)图谱由 Bruker D8 型 X 射线衍射仪测试获得,其中 X 射线源为  $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA, 0.15406 nm). 薄膜透射率  $T$  和反射率  $R$ ,由日本日立公司 U-4100 型分光光度计测量(波长范围为 350~850 nm),由  $T/(1-R)$  消干涉法给出薄膜的光学吸收谱. 薄膜稳态光致发光(Photoluminescence, PL)谱采用 Edinburgh Instrument 公司 FLS 920 稳态/瞬态/显微荧光光谱仪测试获得,激发光源为 450 W 氙灯. 电流密度-电压( $J$ - $V$ )特性曲线由 AM1.5G ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ )模拟太阳光源和 Keithley2400 测量得到. 在样品表面印刷平行共面电极(电极间距  $L$ 、长  $W$ ),由  $\sigma=(I/V)(L/dW)$  可得到钙钛矿薄膜的电导率,其中  $I$  为电流、 $V$  为电压、 $d$  为薄膜厚度,可分别由 Agilent B1500A 型半导体参数分析仪和 Dektak-XT 探针式表面轮廓仪测试得到.

## 2 结果与讨论

### 2.1 热退火和溶剂退火钙钛矿薄膜的表面形貌

图 1 为钙钛矿薄膜的表面形貌,放大倍数为 5 万倍,以  $1\text{ }\mu\text{m}$  为标尺,图 1(a)~(e)依次为纯 DMF 溶剂、

体积比( $V_{\text{DMSO}}/V_{\text{DMF}}$ )分别为 3:7、3:2、4:1 的混合溶剂及纯 DMSO 溶剂制备的钙钛矿薄膜样品在氮气环境中热退火处理后的 SEM 图像。从图中可以看出,当混合溶剂体积比  $V_{\text{DMSO}}/V_{\text{DMF}}$  为 3:2 时,钙钛矿薄膜由多边形的晶粒构成,展现出均匀致密的形貌,完全覆盖衬底无孔洞。当  $V_{\text{DMSO}}/V_{\text{DMF}} < 3:2$  时,平均晶粒尺寸减小。这是由于采用顺序沉积法制备钙钛矿薄膜时,与  $\text{PbI}_2$  有较强配位作用的 DMSO 抑制了  $\text{PbI}_2$  结晶,在  $\text{PbI}_2$  (DMSO) 前驱体膜层上继续旋涂 MAI 将形成  $\text{PbI}_2$ -DMSO-MAI 中间相,经过热退火,MAI 可取代 DMSO 与  $\text{PbI}_2$  进一步结合。所以在前驱体溶剂中加入适量 DMSO,有利于前驱体充分反应从而得到较大的晶粒。而  $V_{\text{DMSO}}/V_{\text{DMF}} > 3:2$  时,薄膜表面变得粗糙,图 1(e) 中晶粒边界变得模糊不清。这是由于 DMSO 溶剂较为粘稠、沸点高、挥发速率低,不适合单独作为前驱体溶剂。

图 1(f)~(j) 为经过溶剂退火处理的样品 SEM 图像。可以看出,溶剂退火处理的钙钛矿薄膜展现出更加均匀致密的形貌,且与热退火相比,薄膜平均晶粒尺寸显著增大。表明在 DMSO 蒸汽氛围中退火, $\text{PbI}_2$  和 MAI 前驱体的相互反应更充分。这是由于 DMSO 对  $\text{PbI}_2$  和 MAI 都有很好的溶解度,DMSO 溶剂挥发渗入前驱体膜层,促进了前驱体层之间的相互扩散。增大晶粒尺寸可以减少单位体积内晶粒边界的数量,有效地减少钙钛矿薄膜的缺陷态密度和光生载流子复合损失,有利于载流子的传输<sup>[17]</sup>。

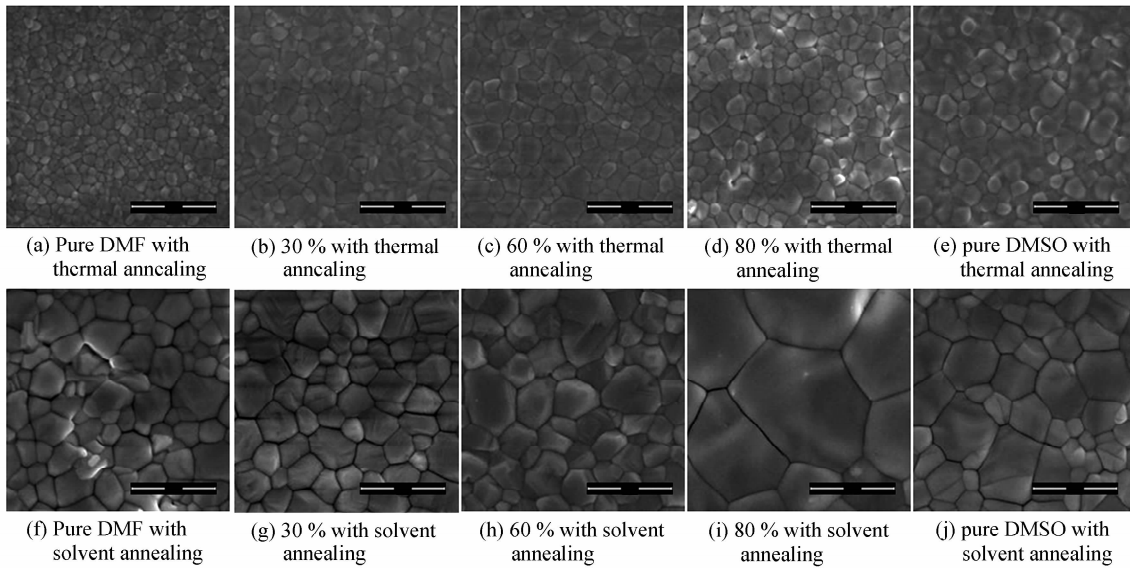
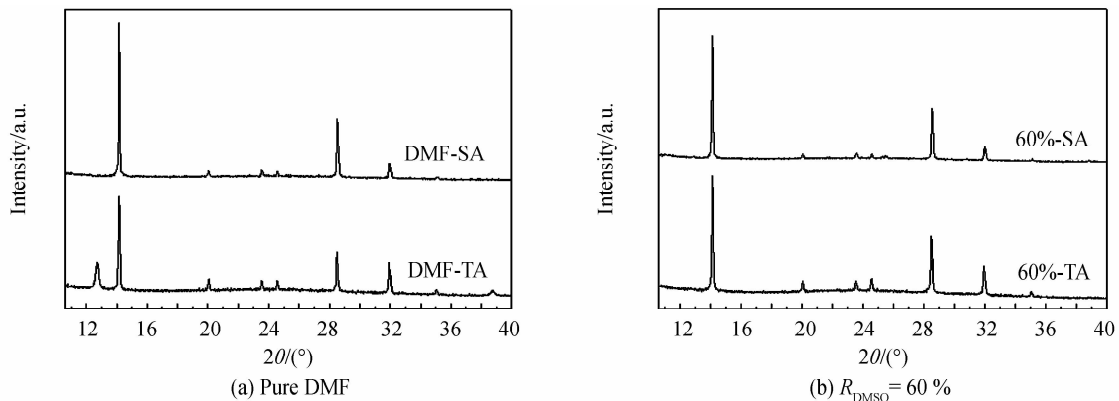


图 1 不同 DMSO 含量( $R_{\text{DMSO}}$ )制备的钙钛矿薄膜样品的表面形貌图

Fig. 1 Surface morphology view of perovskite films prepared by mixed solvents with different DMSO amounts

## 2.2 热退火和溶剂退火钙钛矿薄膜样品 XRD 图

图 2 给出了不同  $V_{\text{DMSO}}/V_{\text{DMF}}$  下制备的钙钛矿薄膜样品的 XRD 图。从图中可以看出,所有样品在  $14.08^\circ$ 、 $28.41^\circ$ 、 $31.85^\circ$  处均有明显的特征峰,分别对应钙钛矿薄膜的(110)、(220)、(310)晶面<sup>[21]</sup>。使用纯 DMF 作溶剂且采用热退火制备的钙钛矿薄膜在  $12.7^\circ$  处还存在一个特征峰,如图 2(a),表明薄膜中存在未完全反应的  $\text{PbI}_2$  前驱体<sup>[22]</sup>,而采用溶剂退火或在 DMF 中加入一定量的 DMSO 制备的薄膜均不存在  $\text{PbI}_2$  前驱体的特征峰,进一步表明 DMSO 有利于  $\text{PbI}_2$  和 MAI 充分反应,这与上述样品的 SEM 图分析结果相符合。



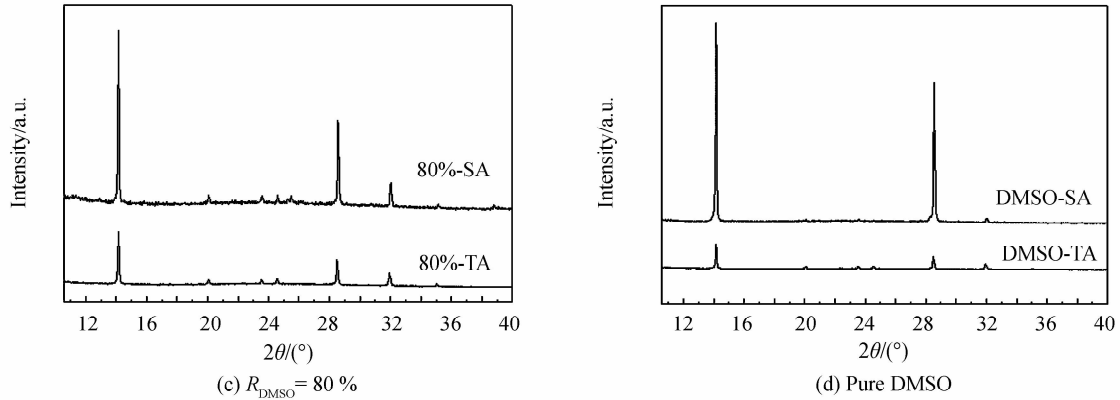


图2 不同  $V_{\text{DMSO}}/V_{\text{DMF}}$  制备的钙钛矿薄膜样品的 XRD 图, 样品分别经过溶剂退火和热退火  
 Fig. 2 X-ray diffraction patterns of perovskite thin films prepared by mixed solvents with different volume ratios, which go through thermal annealing and solvent annealing

对  $V_{\text{DMSO}}/V_{\text{DMF}}$  相同、退火方式不同的样品 XRD 图进行对比, 发现与热退火的样品相比, 采用溶剂退火的钙钛矿薄膜特征峰强度显著增大, 且半高宽减小, 表明溶剂退火提高了钙钛矿薄膜的结晶质量. 为进一步分析溶剂退火对薄膜晶粒尺寸的影响, 采用谢乐公式对样品沿垂直于晶面(110)方向的平均晶粒尺寸进行估算, 计算公式为

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

式中  $D$  表示晶粒尺寸,  $K$  为常数,  $\lambda$  为 X 射线波长 (0.15406 nm),  $\beta$  为特征峰半高宽,  $\theta$  为衍射角, 结果如图 3. 从图中可以看出, 经过溶剂退火的钙钛矿薄膜样品平均晶粒尺寸均大于经过热退火处理的样品, 表明相比  $\text{N}_2$  环境中的热退火, DMSO 溶剂退火可以有效增大钙钛矿薄膜晶粒尺寸, 这与薄膜形貌的分析结果一致.

### 2.3 热退火和溶剂退火钙钛矿薄膜样品光吸收谱

为了进一步分析氮气环境热退火和 DMSO 溶剂退火对薄膜光学特性的影响, 图 4 给出了不同  $V_{\text{DMSO}}/V_{\text{DMF}}$  下制备的钙钛矿薄膜分别经过热退火和 DMSO 溶剂退火后的光吸收谱. 从图中可以看出样品的吸收谱基本覆盖了全部的可见光 (400~800 nm), 且吸收边均靠近 800 nm, 这与现有研究中的报道一致<sup>[23]</sup>. 对  $V_{\text{DMSO}}/V_{\text{DMF}}$  相同、退火方式不同的样品光吸收谱进行对比, 发现与热退火的样品相比, 采用溶剂退火的钙钛矿薄膜光吸收强度增加, 表明溶剂退火可以增加薄膜对可见光的利用率. 结合薄膜的 SEM 和 XRD 结果分析可知, 相比热退火, 经过溶剂退火后薄膜的结晶度和晶粒尺寸显著提升, 这使得薄膜吸光度增加. 同时, 溶

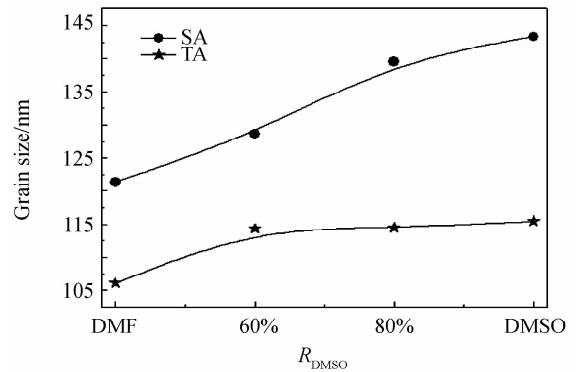


图3 溶剂退火和热退火的钙钛矿薄膜样品平均晶粒尺寸  
 Fig. 3 The grain size of perovskite thin film samples through thermal annealing and solvent annealing respectively

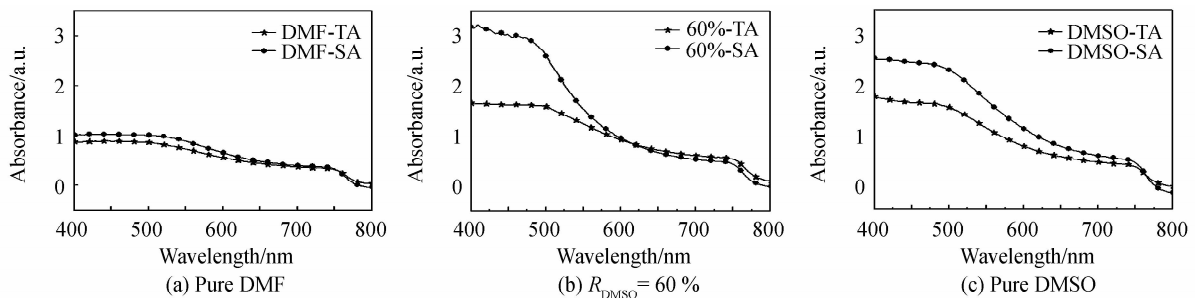


图4 不同  $V_{\text{DMSO}}/V_{\text{DMF}}$  制备的钙钛矿薄膜样品的光吸收谱, 样品分别经过溶剂退火和热退火  
 Fig. 4 Optical absorption spectrum of perovskite thin films prepared by mixed solvents with different volume ratios, which go through thermal annealing and solvent annealing

剂退火相对于热退火的薄膜厚度略有增加,这同样也增加了薄膜在可见光范围的吸收强度.从图中还可以看出,基于混合溶剂制备的薄膜样品与纯溶剂制备的样品相比吸收明显增强.利用  $T_{auc}$  方程对样品能隙进行估算<sup>[24]</sup>,发现不同的溶剂配比下,材料的能隙宽度基本不变(约 1.59 eV),吸收的增强主要是由于混合溶剂使得薄膜厚度增加.因此,在采用适当比例的混合前驱体溶剂基础上,对薄膜进行溶剂退火,可以显著增加薄膜的吸光度,有效改善薄膜的光学特性,应用于器件中的吸光层将有效促进光生载流子的产生.

## 2.4 热退火和溶剂退火钙钛矿薄膜样品的稳态光致发光谱

图 5 给出了不同  $V_{DMSO}/V_{DMF}$  下制备的钙钛矿薄膜经过不同条件退火后的光致发光谱.从图中可以看出样品的发光峰位基本没有变化.对相同  $V_{DMSO}/V_{DMF}$  的样品光致发光谱进行对比,发现采用溶剂退火的样品发光强度相比于热退火的样品均明显增强,表明溶剂退火可以减少钙钛矿薄膜非辐射复合的比例.而非辐射复合一般是由薄膜中的缺陷引起的,非辐射复合的减少表明溶剂退火可以降低薄膜缺陷态密度,这有利于复合损失的减少和光生载流子的输运,与薄膜表面形貌和 XRD 的讨论结果一致.从图中还可以看出采用混合溶剂制备的样品相比纯溶剂样品的发光明显增强,这是由于纯 DMF 的样品结晶度和平均晶粒尺寸较小,薄膜中存在较多缺陷;而过量 DMSO 的引入可能会导致薄膜带尾缺陷密度的增加<sup>[13]</sup>,因此纯 DMSO 的样品发光强度也较低.所以对一定比例的混合溶剂制备的钙钛矿薄膜进行溶剂退火,可以有效减少薄膜缺陷态密度和非辐射复合的比例,表现为薄膜光致发光的增强.同时,钙钛矿薄膜缺陷态密度的降低,有利于薄膜中光生载流子的传输,这将提高太阳电池器件的电学传输特性.

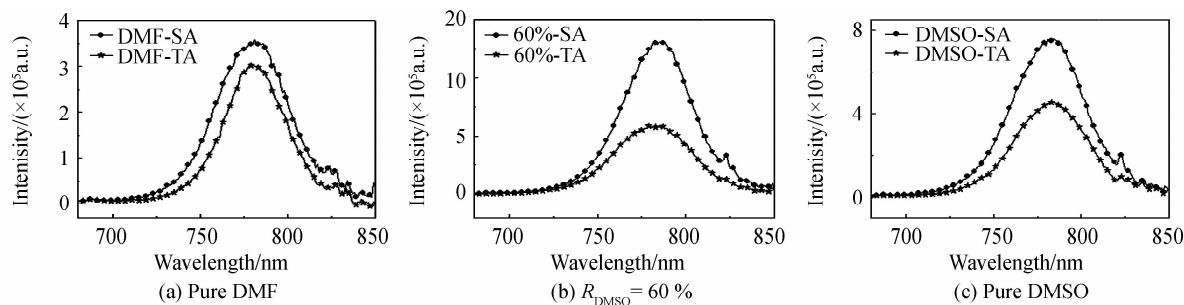


图 5 不同  $V_{DMSO}/V_{DMF}$  制备的钙钛矿薄膜样品的稳态光致发光谱,样品分别经过溶剂退火和热退火

Fig. 5 Steady-state photoluminescence of perovskite thin films prepared by mixed solvents with different volume ratios, which go through thermal annealing and solvent annealing

表 1 不同条件制备的钙钛矿电池参数

Table 1 The parameters of devices prepared in different conditions

Devices		$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$V_{oc}/\text{V}$	FF/%	PCE/%
	DMF	15.9	0.90	64.2	9.2
TA	DMSO : DMF(3 : 2)	16.4	0.94	69.1	10.6
	DMSO	12.7	0.91	66.3	7.7
	DMF	18.9	0.97	71.4	13.1
SA	DMSO : DMF(3 : 2)	21.5	0.99	73.7	15.7
	DMSO	20.3	0.96	72.1	14.1

## 2.5 热退火和溶剂退火处理的钙钛矿薄膜电池

图 6 给出了不同  $V_{DMSO}/V_{DMF}$  制备的钙钛矿薄膜样品的暗电导率  $\sigma$ .从图中可以看出  $R_{DMSO} = 60\%$  时,薄膜电导率最高,且经过溶剂退火薄膜电导率均明显高于经过热退火的样品,这主要是由于溶剂退火增加了薄膜晶化度和晶粒尺寸,降低了缺陷密度,改善了电学输运特性.

将不同条件制备的钙钛矿薄膜组装成 ITO/ PEDOT : PSS/  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ / BCP/ Ag 平面异质结电池.图 7 给出了 AM 1.5 光照条件下相应器件的  $J$ - $V$  特性曲线,电池光伏参数已列入表 1 中.对于热退火处理的样品,电池的短路电流密度  $J_{sc}$ ,开路电压  $V_{oc}$  和填充因子(Fill Factor, FF)随着 DMSO 含量的增加而先增后减.当用纯 DMF 做溶剂制备钙钛矿电池的吸光层时  $J_{sc}$  较小,这是由于该条件下薄膜吸光度较小.同时较小的晶粒尺寸使得载流子在传输过程中需要经过较多晶粒边界,光生载流子在晶粒边界处发生严重复合,导致电池  $V_{oc}$  和 FF 减小<sup>[25]</sup>.当 DMSO 含量增加到 60 % 时,电池的  $J_{sc}$  最高,这是由于此时作为吸

收层的钙钛矿膜层的吸收最强,产生了更多的光生电子空穴对.同时薄膜结晶质量的提升和缺陷的减少有利于光生载流子的传输,因此 $V_{OC}$ 和FF增大.而过量DMSO的引入增加了薄膜带尾缺陷密度,因此纯DMSO制备的样品 $V_{OC}$ 减小.同时结晶质量和吸光度的降低导致 $J_{SC}$ 减小.经过溶剂退火处理的样品各方面参数( $V_{OC}$ 、 $J_{SC}$ 、FF)均明显提升,表明溶剂退火可以显著提升钙钛矿薄膜质量和光电特性.同时对 $R_{DMSO}=60\%$ 的样品进行溶剂退火处理的器件性能最优,表明在采用适当比例混合溶剂制备钙钛矿薄膜的基础上,对样品进行溶剂退火将有效提升太阳能电池光电转换效率.

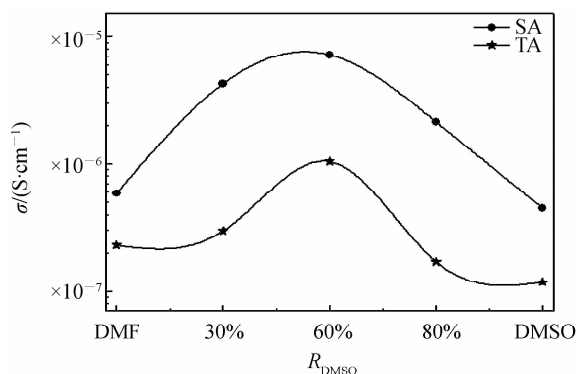


图6 不同条件制备的钙钛矿薄膜样品的电导率  
Fig. 6 Electric conductivity of perovskite thin films prepared in different conditions

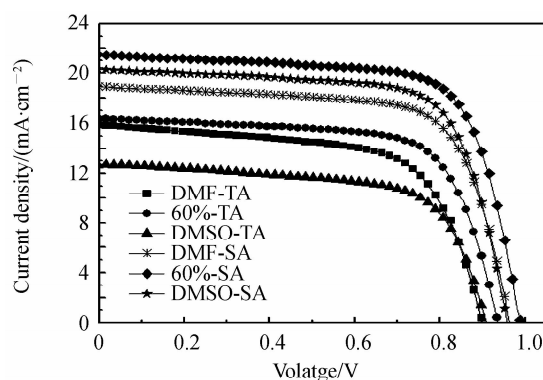


图7 不同条件制备的钙钛矿电池的J-V特性曲线  
Fig. 7 J-V characteristic curve of devices prepared in different conditions

### 3 结论

本文主要利用SEM, PL, XRD等手段细致研究了不同体积比混合前驱体溶剂与溶剂退火对钙钛矿薄膜形貌和结晶质量的影响.结果表明,采用适当体积比混合溶剂有利于薄膜形貌和结晶度的提高,溶剂退火可以进一步改善混合溶剂制备的薄膜形貌,提高薄膜结晶质量,降低薄膜缺陷态密度,使得薄膜的光学吸收特性和载流子的传输得到有效提高,这将有利于相应钙钛矿太阳能电池器件中光生载流子的产生和传输.因此,在采用适当比例混合溶剂制备钙钛矿薄膜的基础上,对样品进行溶剂退火是一种改善钙钛矿薄膜微观结构及光电特性的有效手段,这将使钙钛矿太阳能电池器件性能得到进一步提升.当DMSO体积分数为60%,并对样品进行100℃溶剂退火时,电池转换效率达到最高,为15.7% ( $V_{OC}=0.99\text{ V}$ ,  $J_{SC}=21.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $FF=0.74$ ).

#### 参考文献

- [1] DONG J, XU X, SHI J J, *et al.* Suppressing charge recombination in ZnO-nanorod-based perovskite solar cells with atomic layer deposition  $\text{TiO}_2$ [J]. *Chinese Physics Letters*, 2015, **32**(7): 210-213.
- [2] SHI J J, DONG W, XU Y Z, *et al.* Enhanced performance in perovskite organic lead iodide heterojunction solar cells with metal-insulator-semiconductor back contact[J]. *Chinese Physics Letters*, 2013, **30**(12): 64-65.
- [3] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites[J]. *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 [J]. *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[J]. *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[J]. *Nature*, 2015, **517**(7535): 476-480.
- [7] EPERON G E, BURLAKOV V M, DOCAMPO P, *et al.* Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**(1): 151-157.
- [8] CHEN Y, CHEN T, DAI L. Layer-by-layer growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3-x\text{Cl}_x$  for highly efficient planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2015, **27**(6): 1053-1059.
- [9] CHIANG C H, TSENG Z L, WU C G. Planar heterojunction perovskite/PC71BM solar cells with enhanced open-circuit voltage via a (2/1)-step spin-coating process[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(38): 15897-15903.
- [10] WU C G, CHIANG C H, TSENG Z L, *et al.* High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**(9): 2725-2733.

- [11] WANG B, XIAO X, CHEN T. Perovskite photovoltaics: a high-efficiency newcomer to the solar cell family[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(21): 12287-12297.
- [12] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells[J]. *Nature Materials*, 2014, **13**(9): 897-903.
- [13] CAI B, ZHANG W H, QIU J, *et al.* Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, **36**(8): 1183-1190.
- [14] WU Y, ISLAM A, YANG X, *et al.* Retarding the crystallization of PbI<sub>2</sub> for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(9): 2934-2938.
- [15] TANG Z, TANAKA S, ITO S, *et al.* Investigating relation of photovoltaic factors with properties of perovskite films based on various solvents[J]. *Nano Energy*, 2016, **21**: 51-61.
- [16] DUALEH A, TÉTREAULT N, MOEHL T, *et al.* Effect of annealing temperature on film morphology of organic-inorganic hybrid perovskite solid-state solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**(21): 3250-3258.
- [17] EPERON G E, BURLAKOV V M, DOCAMPO P, *et al.* Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**(1): 151-157.
- [18] WANG B, XIAO X, CHEN T. Perovskite photovoltaics: a high-efficiency newcomer to the solar cell family[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(21): 12287-12297.
- [19] LIU J, GAO C, 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): 24008-24015.
- [20] XIAO Z, DONG Q, BI C, *et al.* Solvent annealing of perovskite-induced crystal growth for photovoltaic-device efficiency enhancement[J]. *Advanced Materials*, 2014, **26**(37): 6503-6509.
- [21] CHEN Q, ZHOU H, HONG Z, *et al.* Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(2): 622-625.
- [22] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. [J]. *Nature*, 2013, **501**(7467):395-398.
- [23] 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%[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(20): 3508-3514.
- [24] IKHMAYIES S J, AHMADBITAR R N. An investigation of the bandgap and Urbach tail of spray-deposited SnO<sub>2</sub>:F thin films[J]. *Physica Scripta*, 2011, **84**(5): 143-146.
- [25] IM J H, JANG I H, PELLET N, *et al.* Growth of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, **9**(11): 927-932.