

## 醋酸铅添加剂在印刷钙钛矿太阳能电池中的应用

明月<sup>1,2</sup>, 胡玥<sup>1</sup>, 梅安意<sup>1</sup>, 荣耀光<sup>1</sup>, 韩宏伟<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学 武汉光电国家研究中心, 武汉 430074; 2. 深圳职业技术学院, 深圳 518055)

**摘要:** 印刷钙钛矿太阳能电池采用无机介孔骨架包覆有机无机杂化钙钛矿材料的器件结构, 制备工艺简单, 原材料成本低廉, 且稳定性优异。然而, 在介孔骨架中均匀沉积高质量的钙钛矿材料存在一定困难。本研究通过在典型钙钛矿材料甲胺铅碘(MAPbI<sub>3</sub>)前驱液中引入醋酸铅(Pb(Ac)<sub>2</sub>)作为添加剂, 加快钙钛矿晶体的成核从而改善其在介孔骨架中的生长和填充。同时, Ac<sup>-</sup>与 MA<sup>+</sup>所形成的 MAAc 在热退火过程中逃逸可使得所沉积的钙钛矿光活性层中 PbI<sub>2</sub> 略微过量, 达到钝化晶界的作用。添加摩尔分数 1% Pb(Ac)<sub>2</sub> 的钙钛矿前驱液所制备的印刷钙钛矿太阳能电池的光电转换效率达到 15.42%, 表明引入添加剂调控钙钛矿光活性层结晶质量是提升印刷钙钛矿太阳能电池性能的有效途径。

**关键词:** 有机无机杂化钙钛矿; 太阳能电池; 醋酸铅; 结晶调控; 成核生长

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Application of Lead Acetate Additive for Printable Perovskite Solar Cell

MING Yue<sup>1,2</sup>, HU Yue<sup>1</sup>, MEI Anyi<sup>1</sup>, RONG Yaoguang<sup>1</sup>, HAN Hongwei<sup>1</sup>

(1. Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Shenzhen Polytechnic, Shengzhen 518055, China)

**Abstract:** Printable perovskite solar cells employ a device structure for which the organic-inorganic perovskite absorber is hosted by an inorganic mesoporous scaffold. Its advantages include simple fabrication process, low material cost and relatively high stability. However, it is challenging to homogeneously deposit high-quality perovskite crystals on the mesoporous scaffold. Herein, by incorporating lead acetate (Pb(Ac)<sub>2</sub>) in the typical perovskite precursor, methylamine lead iodine (MAPbI<sub>3</sub>), the crystal growth and pore-filling of the perovskite crystals in the mesoporous scaffold is improved by facilitating the crystal nucleation. Meanwhile, Ac<sup>-</sup> and MA<sup>+</sup> form MAAc which releases during thermal annealing process, resulting in excess PbI<sub>2</sub> in the perovskite layer which passivates the grain boundaries. By incorporating 1% molar ratio of Pb(Ac)<sub>2</sub> in the perovskite precursor, a power conversion efficiency of 15.42% is obtained for printable perovskite solar cells. This indicates that it is feasible to enhance the performance of printable perovskite solar cells by employing additives to tune the crystallization of the perovskite absorbers.

**Key words:** organic-inorganic perovskite; solar cell; lead acetate; crystallization regulation; nucleation crystal growth

收稿日期: 2021-08-30; 收到修改稿日期: 2021-10-14; 网络出版日期: 2021-10-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52172200, 22075094, 52172198)

National Natural Science Foundation of China (52172200, 22075094, 52172198)

作者简介: 明月(1995-), 女, 博士研究生. E-mail: yueming2021@szpt.edu.cn

MING Yue(1995-), female, PhD candidate. E-mail: yueming2021@szpt.edu.cn

通信作者: 荣耀光, 副教授. E-mail: ygrong@hust.edu.cn; 韩宏伟, 教授. E-mail: hongwei.han@mail.hust.edu.cn

RONG Yaoguang, associate professor. E-mail: ygrong@hust.edu.cn; HAN Hongwei, professor. E-mail: hongwei.han@mail.hust.edu.cn

近年来,钙钛矿材料以其优异的光电特性和可溶液法加工制备的特点,引起了科研工作者和产业人士的广泛关注<sup>[1-11]</sup>。目前,基于钙钛矿材料,如甲胺铅碘(MAPbI<sub>3</sub>)、甲脒铅碘(FAPbI<sub>3</sub>)等<sup>[12-13]</sup>,所制备的钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cell, PSC)的实验室光电转换效率(Power conversion efficiency, PCE)已经达到 25.5%<sup>[14]</sup>,超过了商业化的多晶硅太阳能电池、碲化镉(CdTe)薄膜太阳能电池以及铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池。PSC 基于多样化的器件结构制备,主要可分为介孔结构和平板结构<sup>[1,15-17]</sup>;根据电子传输层(Electron transporting layer, ETL)和空穴传输层(Hole transporting layer, HTL)沉积顺序的不同,又可分为正置结构和倒置结构<sup>[18]</sup>。特别地, Ku 等<sup>[19]</sup>报道了一种基于 TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Carbon 三层介孔膜结构的印刷 PSC,因其制备工艺简单、材料成本低廉以及器件稳定性良好而受到广泛关注。

印刷 PSC 采用无机介孔骨架包覆钙钛矿吸光材料,介孔结构不仅使其与钙钛矿吸光材料所形成的接触面积更大,有利于电荷交换,还可以发挥稳定钙钛矿吸光材料的作用。然而,在厚度达到十几微米的三层介孔膜上沉积致密的钙钛矿吸光材料是一件极具技术难度的工作。2013 年, Ku 等<sup>[19]</sup>首次报道印刷 PSC 的工作中,器件 PCE 仅为 6.64%。通过在典型钙钛矿材料 MAPbI<sub>3</sub> 中引入 5-氨基戊酸碘盐(5-AVAI)调控钙钛矿结晶及成膜质量,器件 PCE 提升至 12.84%<sup>[20]</sup>。随后,大量围绕钙钛矿吸光材料在三层介孔膜中结晶的工作发现,实现“快速成核及缓慢结晶”是在介孔膜中沉积致密钙钛矿吸光材料的关键<sup>[21-26]</sup>。

钙钛矿薄膜通常采用简单的溶液法沉积,钙钛矿前驱液的组分是决定钙钛矿薄膜质量的重要因素。典型钙钛矿材料 MAPbI<sub>3</sub> 中 PbI<sub>2</sub> 和 MAI 的比例为 1:1,但是使用该比例配置的钙钛矿前驱液,通常难以通过一步旋涂法获得致密的钙钛矿薄膜,这是由于成核慢而结晶过快,导致形成枝状的形貌<sup>[27]</sup>。Lee 等<sup>[28]</sup>将 PbCl<sub>2</sub> 和 MAI 按 1:3 的摩尔比例配置前驱液,由于过量 MAI 可以有效抑制 MAPbI<sub>3</sub> 结晶生长<sup>[29]</sup>,因此旋涂后需要进行长时间热退火(100 °C, 2 h),导致 MAI 挥发逃逸,最终获得平整致密的 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜。该方法被称为“热分解法”,早期广泛应用于制备平板结构 PSC,但是其缺点是退火时间过长,且会产生大量废气。随后, Zhang 等<sup>[30]</sup>以醋酸铅(Pb(Ac)<sub>2</sub>)替代 PbCl<sub>2</sub> 作为前驱液中的铅源,同样获得了无针孔的超平整钙钛矿薄膜。研究表明,醋酸根离子可有效加速前驱液在旋涂后的成核,并且 MAAc 挥发性比 MAI 更强,在热退火过程中,

MAPbI<sub>3</sub> 组成的钙钛矿薄膜可以更快形成。

本工作在典型钙钛矿前驱液中引入 Pb(Ac)<sub>2</sub> 作为添加剂,让钙钛矿材料在介孔膜中快速成核及缓慢结晶。Pb(Ac)<sub>2</sub> 可大幅度促进钙钛矿活性层的成核,从而使得钙钛矿层在介孔膜中的填充更加充分和均匀。同时, Pb(Ac)<sub>2</sub> 与 MAI 生成的 MAAc 会在退火过程中挥发逃逸<sup>[30]</sup>,而略微过量的 PbI<sub>2</sub> 能够有效钝化钙钛矿层中的缺陷,抑制电荷复合<sup>[31-32]</sup>,提升器件性能。

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

二氧化钛浆料(TiO<sub>2</sub>, NR18)购于 Greatcell Solar; 二氧化锆和碳浆料购于湖北万度光能有限责任公司; 碘化铅(PbI<sub>2</sub>)和甲胺氢碘酸盐(MAI)购于西安宝莱特;  $\gamma$ -丁内酯(GBL)购于 Sigma-Aldrich; 醋酸铅(Pb(Ac)<sub>2</sub>)购于 Tokyo Chemical Industry。

### 1.2 器件制备

#### (1) 钙钛矿前驱体的配制

在手套箱中依次称量 0.461 g PbI<sub>2</sub>、0.153 g MAI 和 0.0085 g 5-AVAI 溶解在 1.0 mL GBL 中,然后分别加入摩尔分数 0~5%的 Pb(Ac)<sub>2</sub>,前驱液配比如表 1 所示,所配制的前驱液在 60 °C 热台上搅拌 12 h 后备用。

#### (2) 印刷 PSC 器件的制备

利用激光刻蚀技术将 FTO 导电玻璃导电层划分成互不导通的区域,然后分别使用洗涤剂、超纯水以及无水乙醇超声清洗 10 min; 烘干后使用丝网印刷技术逐层印刷 TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和 Carbon 介孔层并烘干; TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 层在 500 °C 条件下烧结 30 min, Carbon 层在 400 °C 条件下烧结 45 min<sup>[33]</sup>; 单片印刷 PSC 器件的活性区域约为 8 mm×10 mm,在碳电极边缘滴涂 1.5~2.0  $\mu$ L 钙钛矿前驱液,静置于加盖培养皿中,待前驱液在碳电极中缓慢渗透均匀后,移至热台在 70 °C 退火 30 min,完成器件制备。

表 1 不同醋酸铅配比的钙钛矿前驱体溶液配方

Table 1 Composition of perovskite precursor solutions with different ratios of Pb(Ac)<sub>2</sub>

Molar percentage of Pb(Ac) <sub>2</sub>	PbI <sub>2</sub> / (mol·L <sup>-1</sup> )	Pb(Ac) <sub>2</sub> / (mol·L <sup>-1</sup> )	MAI/ (mol·L <sup>-1</sup> )	5-AVAI/ (mol·L <sup>-1</sup> )
0	1	0	0.965	0.035
1%	1	0.01	0.965	0.035
3%	1	0.03	0.965	0.035
5%	1	0.05	0.965	0.035

### 1.3 测试表征

采用场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, Nova NanoSEM 450, FEI, 日本)对样品进行形貌观察; 采用紫外-可见分光光度计(Lambda 1050, Perkin Elmer, 美国)测量样品的光吸收性能; 采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, D8 Advance, Bruker, 德国)进行物相分析; 采用稳态荧光光谱仪(LabRAM HR800, Horiba, 德国)进行荧光光谱测试, 采用时间分辨荧光光谱仪(DeltaFlex, Horiba, 德国)进行荧光光谱测试; 使用太阳光模拟光源(94063A, Newport, 美国)和数字源表(Keithley 2400, 美国)测试 PSC 器件的电流-电压( $J-V$ )曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 醋酸铅对钙钛矿成核结晶的影响

针对印刷 PSC 中钙钛矿材料完全被无机介孔骨架包覆的特点, 在钙钛矿前驱液中添加醋酸铅后, 可有效增加钙钛矿材料在结晶过程中的成核数量, 从而使钙钛矿材料在介孔骨架中填充得更加充分。如图 1 所示, 当前驱液渗透到三层介孔膜中, 常规前驱液的成核位点比较少, 在退火过程中, 孔洞的

形成不可避免, 导致钙钛矿层不够致密; 而加入微量醋酸铅的前驱液有更多的成核位点, 进而促进形成较为致密的钙钛矿薄膜, 并且前驱液充分地填充在介孔骨架中。

为了对比醋酸铅添加量对钙钛矿薄膜形貌的影响, 通过滴涂法, 在介孔  $ZrO_2$  薄膜上制备不同醋酸铅配比的钙钛矿样品, 在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  下退火  $30\text{ min}$  后得到介孔结构中的钙钛矿薄膜。如图 2 所示, SEM 测试结果表明引入摩尔分数 1% 的醋酸铅使得钙钛矿薄膜表面颗粒尺寸增大, 且薄膜整体表面形貌致密均一; 但当添加量达到摩尔分数 3% 和 5% 时, 样品表面出现不均匀的岛状结构, 这可能是由于醋酸铅在介孔膜中的分布不均匀, 不利于高质量成核及结晶生长所导致。

### 2.2 醋酸铅添加量对钙钛矿薄膜性质的影响

为进一步探究钙钛矿薄膜的晶体结构信息, 分别测试了不同醋酸铅添加量对应钙钛矿薄膜的 XRD 图谱。钙钛矿薄膜样品制备在介孔  $ZrO_2$  层上, 测试结果如图 3(a) 所示。图中位于  $2\theta=12.8^\circ$  和  $14.2^\circ$  的两个衍射峰分别对应于  $PbI_2$  和  $MAPbI_3$  的(002)和(110)主衍射峰。对比发现, 添加醋酸铅后钙钛矿晶体(110)晶面衍射峰明显增强, 说明添加适量醋酸铅可有效增强  $MAPbI_3$  钙钛矿薄膜的结晶度。与

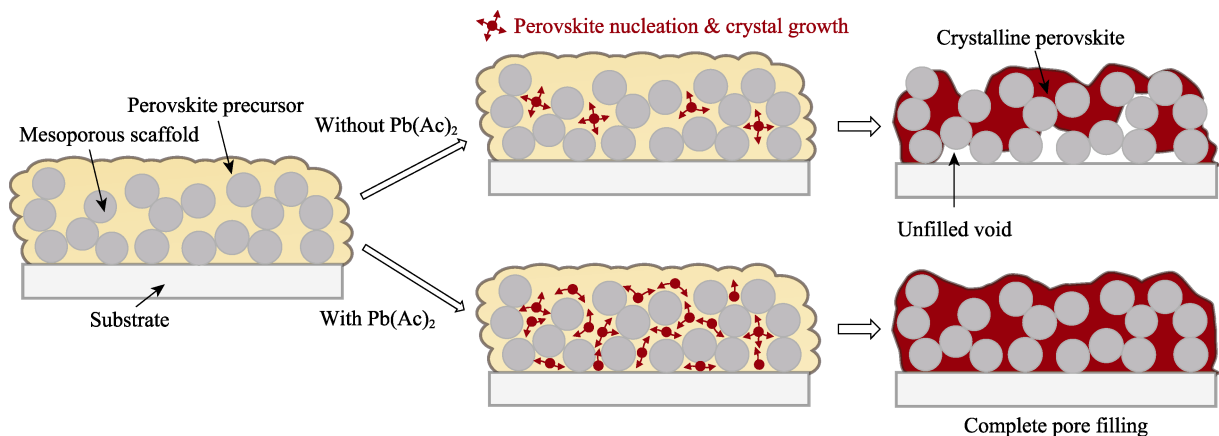


图 1 未添加和添加醋酸铅的钙钛矿前驱液在介孔膜中转化为钙钛矿结晶过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of perovskite crystallization process in mesoporous layer of precursor solutions with and without  $Pb(Ac)_2$

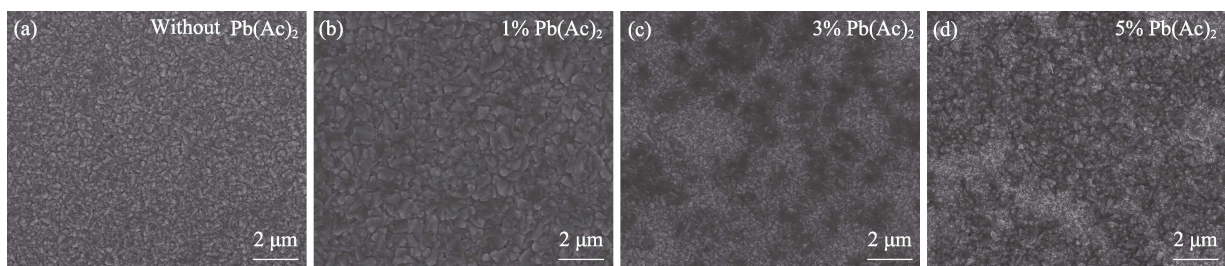


图 2 加入不同摩尔分数  $Pb(Ac)_2$  制备  $MAPbI_3$  钙钛矿薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of  $MAPbI_3$  perovskite films prepared with  $Pb(Ac)_2$  of different molar ratios

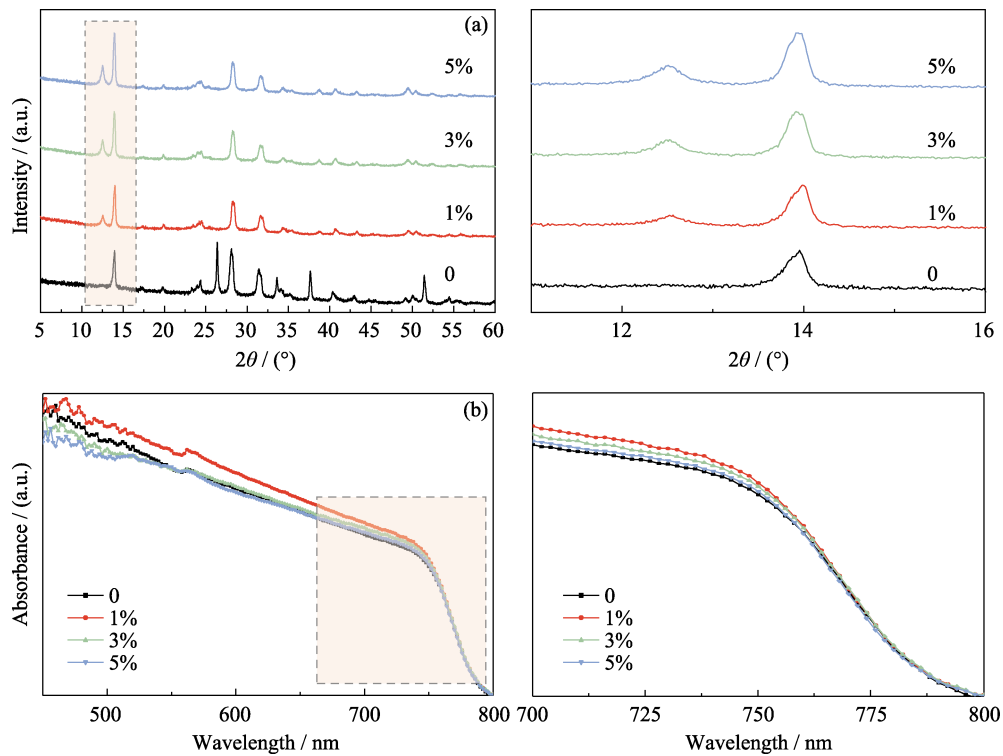


图 3 醋酸铅添加量(摩尔分数)对钙钛矿薄膜的(a) X 射线衍射图谱和(b)紫外-可见吸收光谱的影响

Fig. 3 (a) XRD patterns and (b) UV-visible absorption spectra of perovskite thin films with  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  of different molar ratios  
Right figures: Enlarged parts of square area in left charts

此同时,添加醋酸铅后的钙钛矿薄膜出现了额外的  $\text{PbI}_2$  衍射峰,该结果与所涉及的化学反应及最终产物对应,表明最终钙钛矿层的组分为  $\text{MAPbI}_3 \cdot x\text{PbI}_2$ 。在  $2\theta=11^\circ\sim 16^\circ$  范围的放大 XRD 图谱中可观测到,未添加醋酸铅的样品在  $2\theta$  小于  $13^\circ$  范围内完全没有特征峰信号;在添加醋酸铅后,样品在  $2\theta=12.8^\circ$  出现了与  $\text{PbI}_2$  对应的衍射峰,并且峰强度随着醋酸铅添加量的增加逐渐增强,表明添加醋酸铅导致  $\text{PbI}_2$  的生成。同时,也可以进一步确认钙钛矿(110)晶面对应的主峰位置没有发生偏移,表明引入醋酸根离子对  $\text{MAPbI}_3$  晶格参数没有影响。

为了进一步研究醋酸铅添加量对钙钛矿材料光电性能的影响,测试了未添加和分别添加摩尔分数 1%、3% 和 5% 醋酸铅的钙钛矿薄膜的紫外-可见光吸收光谱。如图 3(b) 所示,引入醋酸铅并未造成钙钛矿薄膜吸收截止边位置的变化,由此可推断醋酸根离子未进入钙钛矿晶格,对  $\text{MAPbI}_3$  带隙没有影响,这与 XRD 图谱中  $\text{MAPbI}_3$  特征峰位置并未发生偏移的结果一致。对于吸收谱整体的吸收强度,添加摩尔分数 1% 醋酸铅的钙钛矿薄膜略微增强,当醋酸铅添加量为摩尔分数 3% 和 5% 时,并未观测到明显变化。当醋酸铅含量较低时,吸收增强可能来源于更加致密均一的钙钛矿薄膜形貌。而当醋酸铅添加量较高时,  $\text{MAPbI}_3$  薄膜中会有较多的  $\text{PbI}_2$ , 在

一定程度上降低钙钛矿薄膜的吸收。

图 4 对比了添加醋酸铅前后钙钛矿薄膜的稳态

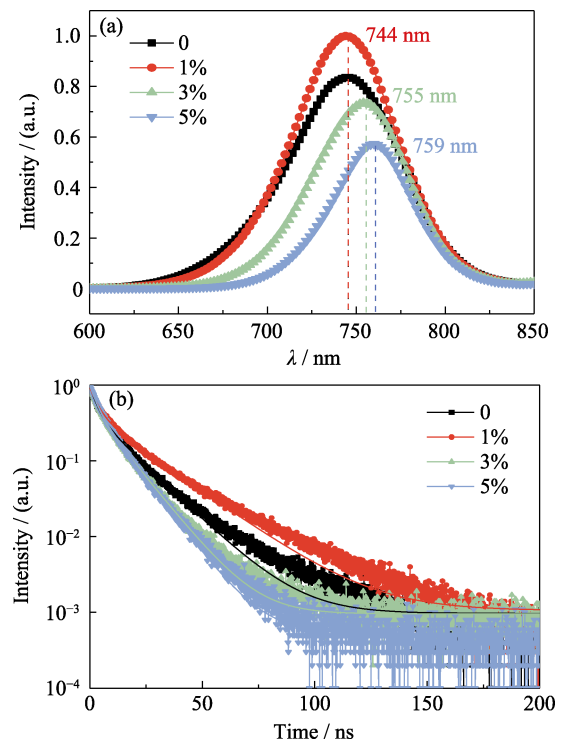


图 4 醋酸铅添加量(摩尔分数)对钙钛矿薄膜的(a)稳态荧光光谱和(b)瞬态荧光光谱的影响

Fig. 4 (a) Steady-state PL spectra and (b) transient PL spectra of perovskite thin films with  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  of different molar ratios



荧光光谱(Steady state photoluminescence, PL)和瞬态荧光光谱(Time-resolved photoluminescence, TRPL), 样品基底为  $ZrO_2$ 。如图 4(a)所示, 添加摩尔分数 1% 醋酸铅后的钙钛矿薄膜光致荧光强度大幅度增强, 前期研究表明钙钛矿薄膜中额外的  $PbI_2$  可以钝化钙钛矿薄膜晶界处的缺陷, 从而抑制复合。但是添加摩尔分数 3% 和 5% 醋酸铅不仅会降低钙钛矿薄膜的光致荧光强度, 而且会导致 PL 峰红移, 其中未添加的钙钛矿薄膜的 PL 峰位于 744 nm, 而添加摩尔分数 5% 醋酸铅后 PL 峰红移至 759 nm。研究表明钙钛矿结晶成较大颗粒, 产生了晶格应变, 导致晶格膨胀, 从而引起光致发光波长的红移(或光子能量减小)。因此, 当添加过量(摩尔分数 3% 和 5%)的醋酸铅时, PL 峰的红移应与晶粒尺寸的增大有关。

采用二阶指数函数对 TRPL 测试结果进行拟合, 得到相应的拟合曲线, 如图 4(b)所示。其中, 钙钛矿薄膜中以缺陷为复合中心的间接复合为快速衰减过程, 自由载流子的直接复合则为慢速衰减过程。在未添加醋酸铅的钙钛矿薄膜中, 拟合的平均寿命为 8.29 ns, 添加摩尔分数 1%、3% 和 5% 醋酸铅的钙钛矿薄膜的寿命分别为 10.75、7.48 和 7.46 ns。由此可见, 添加摩尔分数 1% 的醋酸铅可延长载流子寿命, 这意味着钙钛矿薄膜的缺陷态密度降低。而添加摩尔分数 3% 和 5% 醋酸铅的钙钛矿薄膜的寿命缩短, 推测是由于  $PbI_2$  残留量增大, 制约了电荷的分离与传输。

### 2.3 醋酸铅对印刷 PSC 器件光伏性能的影响

分别添加摩尔分数 0、1%、3% 和 5% 的醋酸铅来研究其对所制备印刷 PSC 光伏性能的影响。如图 5 所示, 当醋酸铅添加量为摩尔分数 1% 时, 器件的光伏性能获得明显提升,  $V_{OC}$ 、FF 及 PCE 均大幅度提升。当醋酸铅添加量达到摩尔分数 3% 和 5% 时, 虽然印刷 PSC 的光伏性能仍有一定提升, 但却低于 1% 醋酸铅添加量的相应数值。结合之前的形貌表征和光学测试, 推测在摩尔分数 1% 醋酸铅添加量下, 钙钛矿材料在介孔膜中的填充更加致密均一, 晶体的结晶度增强, 器件的光伏性能也最优。而摩尔分数 3% 和 5% 醋酸铅添加量反而会导致钙钛矿结晶不均匀, 影响电荷输运。

在无醋酸铅添加的情况下, 印刷 PSC 的平均 PCE 为 13.4%, 其短路电流密度( $J_{SC}$ )为  $23.14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 开路电压( $V_{OC}$ )为 0.87 V, 填充因子(FF)为 0.66。添加摩尔分数 1% 醋酸铅后, 器件平均 PCE 增至 15.06%, 其中平均  $J_{SC}$  为  $23.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 平均  $V_{OC}$  为 0.91 V, 平均 FF 为 0.70。图 6 给出了添加摩尔分数 1% 醋酸铅所获得的典型最优  $J-V$  曲线, 其  $V_{OC}$  达到 0.88 V,  $J_{SC}$  达到  $23.80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , FF 达到 0.74, PCE 达到 15.42%。当醋酸铅添加量增加至摩尔分数 3% 和 5% 时, 器件平均 PCE 下降至 14.31% 和 13.88%, 但仍高于未添加醋酸铅的器件。醋酸铅添加量较大导致的光伏性能损失主要来源于器件的  $V_{OC}$  和 FF 下降, 而  $J_{SC}$  并未明显低于添加量为摩尔分数 1% 对

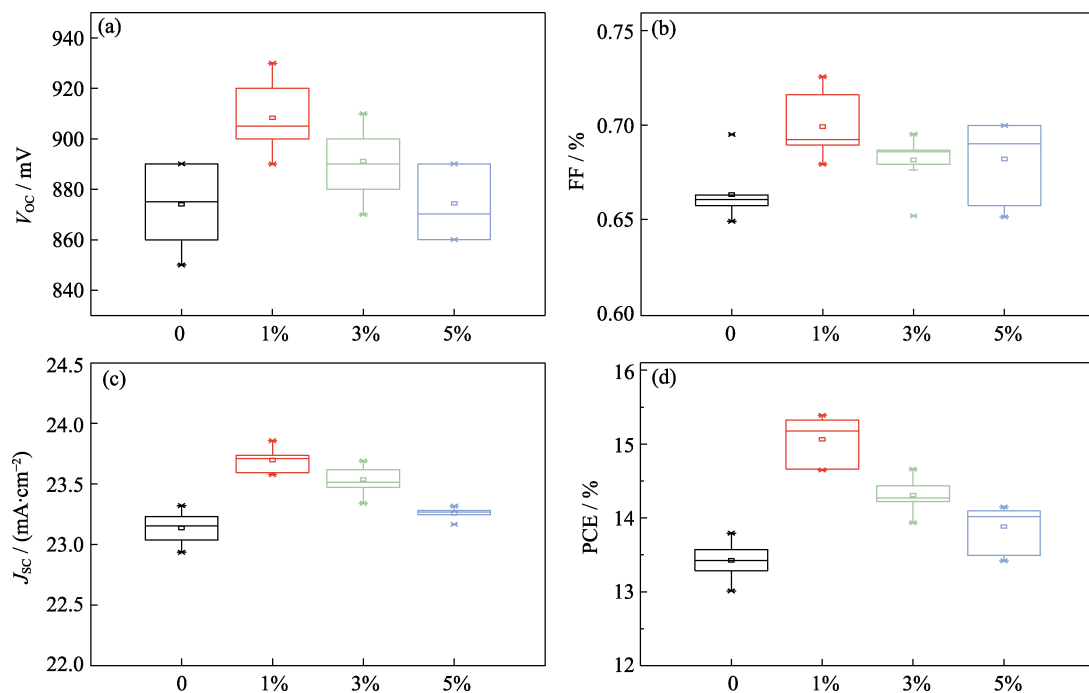


图 5 不同醋酸铅添加量(摩尔分数)的印刷 PSC 光伏性能参数对比

Fig. 5 Comparison of the photovoltaic parameters of printable PSCs fabricated with different molar ratios of  $Pb(Ac)_2$

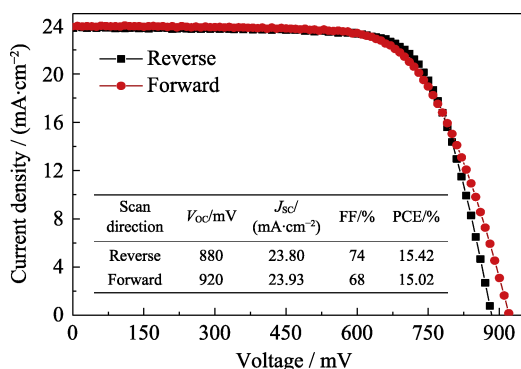


图 6 基于摩尔分数 1% 醋酸铅前驱液制备的最优器件的  $J-V$  曲线

Fig. 6  $J-V$  curves of the best performing perovskite solar cell based on 1% molar ratio  $Pb(Ac)_2$  precursor

应的数值。由此可见，通过引入醋酸铅，所获得钙钛矿在介孔膜中的填充更加致密均一，但是器件的光吸收能力并没有明显增强，添加醋酸铅后器件平均  $J_{SC}$  由  $23.14\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  提升至  $23.70\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，提升幅度仅为 2.4%。这与图 3 吸收光谱中钙钛矿薄膜的吸收强度变化程度一致，与钙钛矿材料本身的消光系数非常高有关，尤其当钙钛矿材料沉积在介孔骨架中时，虽然填充不够致密，但是钙钛矿材料对于光吸收的能力仍然非常强。基于器件  $V_{OC}$  和 FF 的大幅度提升，引入醋酸铅主要可以促进器件内部的电荷转移和输运，抑制电荷复合，这与钙钛矿材料在介孔膜中的填充致密程度直接相关。钙钛矿填充更加致密有利于高效的电荷输运，同时钙钛矿材料与介孔骨架的接触更加紧密，可以加速界面处的电荷转移。除此之外，器件内部的电荷复合受钙钛矿材料电荷寿命的影响。图 4 荧光光谱结果表明，添加醋酸铅后钙钛矿材料的荧光寿命延长，这对于抑制器件内部的电荷复合也有一定贡献。

### 3 结论

通过在常规钙钛矿前驱液中引入醋酸铅作为添加剂，可有效加速钙钛矿成核，调控钙钛矿晶体的生长动力学，从而获得更加致密均一的钙钛矿薄膜。与此同时，醋酸甲胺挥发逃逸，可原位生成过量的碘化铅，实现钝化晶界的效果。本工作表明通过简单的化学添加剂调控，可有效改善金属卤化物钙钛矿光电材料的结晶形貌和结晶质量，为制备高性能 PSC 提供了新的思路，而基于三层介孔膜结构的印刷 PSC 具有制备工艺简单和原材料成本低廉的优势，围绕其开展优化工作，将对 PSC 的商业化推进大有帮助。

### 参考文献:

- [1] RONG Y, HU Y, MEI A, *et al.* Challenges for commercializing perovskite solar cells. *Science*, 2018, **361(6408)**: eaat8235.
- [2] CORREA-BAENA J P, SALIBA M, BUONASSISI T, *et al.* Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, 2017, **358(6364)**: 739–744.
- [3] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131(17)**: 6050–6051.
- [4] KIM H S, LEE C R, IM J H, *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. Rep.*, 2012, **2**: 591.
- [5] FU P, HU S, TANG J, *et al.* Material exploration via designing spatial arrangement of octahedral units: a case study of lead halide perovskites. *Front. Optoelectron.*, 2021, **14**: 252–259.
- [6] LIU D, WANG L, CUI Q, *et al.* Planar metasurfaces enable high-efficiency colored perovskite solar cells. *Advanced Science*, 2018, **5(10)**: 1800836.
- [7] AMIRI O, REZAEI A E, TEYMOURINIA H, *et al.* New strategy to overcome the instability that could speed up the commercialization of perovskite solar cells. *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, **6(9)**: 1900134.
- [8] ZHANG Y, LIU Z, JI C, *et al.* Low-temperature oxide/metal/oxide multilayer films as highly transparent conductive electrodes for optoelectronic devices. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, **4(7)**: 6553–6561.
- [9] LIU W W, HU Z L, WANG L, *et al.* Passivation of L-3-(4-pyridyl)-alanine on interfacial defects of perovskite solar cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(6)**: 629–636.
- [10] YANG D D, LI X M, MENG C F, *et al.* Research progress on the stability of  $CsPbX_3$  nanocrystals. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(10)**: 1088–1098.
- [11] MENG G, YE Y Q, FAN L M, *et al.* Recent progress of halide perovskite radiation detector materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(11)**: 1203–1213.
- [12] EPERON G E, STRANKS S D, MENELAOU C, *et al.* Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7(3)**: 982–988.
- [13] MIN H, KIM M, LEE S U, *et al.* Efficient, stable solar cells by using inherent bandgap of  $\alpha$ -phase formamidinium lead iodide. *Science*, 2019, **366(6466)**: 749.
- [14] JEONG J, KIM M, SEO J, *et al.* Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *Nature*, 2021, **592(7854)**: 381–385.
- [15] WANG Y X, GAO P Y, FAN X Y, *et al.* Effect of  $SnO_2$  annealing temperature on the performance of perovskite solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(2)**: 168–174.
- [16] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S J, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, **499(7458)**: 316–319.
- [17] ZHOU H, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, **345(6196)**: 542–546.
- [18] LIU T, CHEN K, HU Q, *et al.* Inverted perovskite solar cells: progresses and perspectives. *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6(17)**: 1600457.
- [19] KU Z, RONG Y, XU M, *et al.* Full printable processed mesoscopic  $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$  heterojunction solar cells with carbon counter electrode. *Sci. Rep.*, 2013, **3**: 3132.
- [20] MEI A, LI X, LIU L, *et al.* A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 2014,

- 345(6194):** 295–298.
- [21] RONG Y, HOU X, HU Y, *et al.* Synergy of ammonium chloride and moisture on perovskite crystallization for efficient printable mesoscopic solar cells. *Nat. Commun.*, 2017, **8**: 14555.
- [22] HOU X, XU M, TONG C, *et al.* High performance printable perovskite solar cells based on  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$  in mesoporous scaffolds. *J. Power Sources*, 2019, **415**: 105–111.
- [23] DU J, LIU S, WU J, *et al.* Crystallization control of methylammonium-free perovskite in two-step deposited printable triple-mesoscopic solar cells. *Solar RRL*, 2020, **4(12)**: 2000455.
- [24] WANG Q, ZHANG W, ZHANG Z, *et al.* Crystallization control of ternary-cation perovskite absorber in triple-mesoscopic layer for efficient solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10(5)**: 1903092.
- [25] HOU X, HU Y, LIU H, *et al.* Effect of guanidinium on mesoscopic perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5(1)**: 73–78.
- [26] GUAN Y, XU M, ZHANG W, *et al.* *In situ* transfer of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals in mesoporous scaffolds for efficient perovskite solar cells. *Chem. Sci.*, 2020, **11(2)**: 474–481.
- [27] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Mater.*, 2014, **13**: 897–903.
- [28] 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.
- [29] DONG Q, YUAN Y, SHAO Y, *et al.* Abnormal crystal growth in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  using a multi-cycle solution coating process. *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8(8)**: 2464–2470.
- [30] ZHANG W, SALIBA M, MOORE D T, *et al.* Ultrasoft organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells. *Nat. Commun*, 2015, **6**: 6142.
- [31] CHEN Q, ZHOU H, SONG T B, *et al.* Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano Lett.*, 2014, **14(7)**: 4158–4163.
- [32] KIM Y C, JEON N J, NOH J H, *et al.* Beneficial effects of  $\text{PbI}_2$  incorporated in organo-lead halide perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6(4)**: 1502104.
- [33] WAN Z, XU M, FU Z, *et al.* Screen printing process control for coating high throughput titanium dioxide films toward printable mesoscopic perovskite solar cells. *Front. Optoelectron.*, 2019, **12**: 344–351.