

Effect of Urea Addition on the Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells

Yanwei He, Jian Xie, Sheng Hu, Shengzhi Shi, Li Tao, Jun Zhang*

Hubei Key Laboratory of Ferroelectric and Dielectric Materials and Devices, Faculty of Physics and Electronic Science, Hubei University, Wuhan Hubei

Email: 1412864575@qq.com, 1104484714@qq.com, 964252331@qq.com, 1667633128@qq.com, 35826940@qq.com, *gwen_zhang@126.com

Received: Apr. 18th, 2020; accepted: May 8th, 2020; published: May 15th, 2020

Abstract

Perovskite solar cells have attracted much attention due to their low cost and excellent photoelectric performance. The quality of the perovskite active layer plays a vital role in the performance of the solar cells. In this paper, urea as one of the Lewis bases has been added into the precursor solution of perovskite, and the effects of urea addition on the microstructure of perovskite thin films and the photovoltaic properties of the cells have been studied. It is found that the addition of urea in perovskite precursor is a promising strategy for obtaining compact and flat perovskite film with large grain size. The high quality of perovskite thin film reduces the grain boundaries of film, and suppresses the recombination of carriers. It therefore improves the photovoltaic performance of assembled perovskite solar cells. An optimum energy conversion efficiency of 18.90% was achieved in the cell with urea addition of 10% in the perovskite precursor.

Keywords

Perovskite, Urea, Crystallinity, Grain Size, Carrier Recombination

尿素添加对钙钛矿太阳能电池光电性能的影响

何艳伟, 谢剑, 胡笙, 施升志, 桃李, 张军*

湖北大学物理与电子科学学院;铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 湖北 武汉

Email: 1412864575@qq.com, 1104484714@qq.com, 964252331@qq.com, 1667633128@qq.com, 35826940@qq.com, *gwen_zhang@126.com

收稿日期: 2020年4月18日; 录用日期: 2020年5月8日; 发布日期: 2020年5月15日

*通讯作者。

文章引用: 何艳伟, 谢剑, 胡笙, 施升志, 桃李, 张军. 尿素添加对钙钛矿太阳能电池光电性能的影响[J]. 纳米技术, 2020, 10(2): 34-42. DOI: 10.12677/nanotechnology.2020.102005

摘要

钙钛矿太阳能电池以其成本低廉和优异的光电性能受到广泛的关注，其中钙钛矿光活性层的质量对组装电池的光电性能起着至关重要的作用。本文通过在钙钛矿前驱体溶液中添加路易斯碱——尿素(urea)，详细研究了尿素添加量对钙钛矿薄膜微结构和组装电池光电性能的影响。研究发现，钙钛矿前驱液中添加尿素是一种有效的获得大晶粒、致密平整钙钛矿薄膜的策略。高质量的钙钛矿薄膜减少了晶界，抑制了电池中载流子的复合，因而提升了器件的能量转换效率。在尿素添加量为10%时，组装电池具有18.90%的最佳能源转换效率。

关键词

钙钛矿，尿素，结晶度，晶粒尺寸，载流子复合

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钙钛矿材料具有较强的光吸收、较长的电子-空穴扩散长度和较低的激子结合能等优良的光学性能[1][2][3]，因此在光电子器件领域引起了科研工作者的广泛关注和研究。基于钙钛矿薄膜组装的太阳能电池具有成本低、制备工艺简单、光电转换效率高等优点[4]，单节电池的能量转换效率在短短几年即从3.8%提升到了现在的23.2% [5]，可以和传统的硅基电池和其它薄膜电池相媲美。钙钛矿层作为电池的光活性层，不仅起着吸收太阳光、产生光生载流子的作用，同时也起着分离和传导电荷的功能；钙钛矿层的成膜质量直接决定着组装电池的光电性能。结晶度高、晶界缺陷少、致密均匀的钙钛矿薄膜可以有效减少晶体或晶界处载流子复合，提高载流子的迁移率，促进电池光电性能的提升[6][7]。对钙钛矿层及其界面进行修饰以提高钙钛矿层的结晶度和优化与钙钛矿接触的界面与能带匹配等相关策略来提升电池性能有诸多报道[8][9]。由于钙钛矿中铅离子、碘离子具有良好的配位能力，在钙钛矿前驱液中引入添加剂，通过调控钙钛矿与基体的相互作用来调控钙钛矿形貌是最广泛采用的方法之一[10][11]。Jen等人证明了1,8-二碘辛烷(DIO)可以与 Pb^{2+} 螯合，调节钙钛矿在结晶过程中的动力学[12]，Jiang等人将甲基氯化铵作为添加剂应用于介孔钙钛矿太阳能电池，获得了23.32%的效率[13]。钙钛矿制备过程中引入添加剂不仅有助于提升组装钙钛矿太阳能电池的效率，也有利于消除器件的迟滞和提升器件稳定性[14][15]。由于钙钛矿中的铅离子可以作为路易斯酸，采用路易斯碱如尿素、硫脲等作为分子添加剂促进钙钛矿基体间的相互作用，也是获得高质量大晶粒钙钛矿的一种方法[10][11]。前期的研究[10][11]主要聚焦于对路易斯碱添加剂种类的筛选上，实验发现路易斯碱的添加能调控钙钛矿结晶的速度，要获得高质量的钙钛矿薄膜和电池，不仅需要获得大晶粒的钙钛矿，还需要保持晶粒与晶粒间无缝隙和针孔，因而，进一步细化添加剂的含量来优化钙钛矿的成核与结晶速率，以获得致密、平整、大晶粒的钙钛矿薄膜也是至关重要的。本文在一步法制备钙钛矿过程中，在钙钛矿前驱液中引入尿素作为添加剂，详细研究了不同含量尿素添加对钙钛矿薄膜的结晶性、表面形貌和组装电池光电转换效率的影响与作用机理，大幅提高了钙钛矿太阳能电池的光电性能。

2. 实验部分

2.1. 材料合成

钙钛矿前驱液合成: 将 461 mg PbI_2 分为 5 份, 分别加入一定量的尿素, 配制成含 0%、5%、10%、15%、20% 尿素(urea 与 PbI_2 的摩尔百分比)的混合溶液, 将 159 mg MAI、75 μL DMSO 和 640 μL DMF 溶液里混合, 70 $^\circ\text{C}$ 搅拌 2 h 后也均分为 5 份, 分别与上述掺杂 PbI_2 溶液混合均匀, 制备成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 前驱液备用。

空穴传导材料合成: 采用锂掺杂 Spiro-OMeTAD, 将 72.3 mg Spiro-OMeTAD、28.8 μL TBP、17.5 μL 锂盐(0.52 g/mL 锂盐的乙腈溶液)加入到 1 mL 氯苯溶液里混合, 室温搅拌 30 min 备用。

2.2. 器件制备

取 20 mm \times 20 mm 干净的 ITO, 依次采用去离子水、丙酮、酒精、去离子水分别超声清洗 20 min, 烘干备用。将 SnO_2 浆料与去离子水按质量比 1:4 充分混合均匀, 将其以 3000 r/min 转速旋涂在清洗干净的 ITO 衬底上, 继以 100 $^\circ\text{C}$ 热台上加热 30 min 在 ITO 衬底上获得致密的 SnO_2 电子传导层。将前述配制好的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 前驱体溶液分别以 4000 r/min 的转速旋涂在干净的 ITO 衬底上 35 s, 在旋涂过程中滴加 240 μL 的乙酸乙酯作为反溶剂, 将旋涂所得的薄膜样品放在 100 $^\circ\text{C}$ 的热台上加热 20 min, 即可得到致密的钙钛矿薄膜。随后, 将掺有锂盐的 Spiro-OMeTAD 溶液以 4000 r/min 的转速在制备好的钙钛矿薄膜上旋涂 20 s 获得空穴传导层。在 10^{-4} Pa 气压下蒸镀 60 nm 厚的金作为电极。

2.3. 表征测试方法

样品的形貌结构通过 JSM-7100F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)表征; 晶相结构通过 X 射线仪(XRD, 德国 Bruker, D8)测试; 样品的光吸收性能采用 UV-vis 分光光度计(岛津, UV-3600)测试; 电池的光电性能采用太阳能电池 J-V 曲线测试系统(美国 Newport Oriel 光源, 吉时利 2402 数据源表)进行测试, 测试条件为标准光源 AM1.5, 强度 100 MW/cm^2 ; 入射单色光子-电子转换效率(IPCE)通过 CIMPS-2 型光电化学测试系统(德国)测试; 傅里叶红外光谱通过 IR-960 型傅里叶红外光谱仪(FTIR, 天津瑞岸)测试; 光致发光光谱通过 PL600 型智能激光粒度分析系统进行表征。

3. 结果与讨论

图 1 给出了添加不同浓度尿素的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的 SEM 形貌图。对于未掺杂尿素的钙钛矿前驱液制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜, 从图 1(a)可以看出, 其平均晶粒尺寸约 300 nm, 薄膜表面可以观察到明显的晶界, 薄膜表面平整性较差。对尿素含量为 5% 的前驱液, 其制备的钙钛矿薄膜晶粒略有增大, 如图 1(b)所示; 随着尿素含量提升到 10%, 钙钛矿晶粒尺寸出现明显增大, 部分晶粒尺寸达到 1.5 μm , 薄膜表面也比较平整, 晶粒与晶粒间结合致密, 如图 1(c)所示。当尿素的浓度达到 15% 和 20%, 晶界处会有明显的白色物质聚集, 如图 1(d)、图 1(e)中圆圈标识处, 结合图 2 中的 XRD 测试结果, 这些晶界处的聚集物可能来自于钙钛矿薄膜中的 PbI_2 晶粒的析出物[16]。文献报道, 钙钛矿晶界处的少量的 PbI_2 残留有助于钝化晶界, 但是如果 PbI_2 残留较多, 则可能成为载流子的复合位点, 导致电池整体光电性能降低[17]。图 1(f)给出了添加 10% 尿素样品的钙钛矿太阳能电池的截面 SEM 图, 可以看出钙钛矿层晶粒大, 薄膜致密平整。

图 2 为掺有不同浓度尿素的钙钛矿前驱液制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的 XRD 衍射图谱。由 XRD 衍射图可以发现, 钙钛矿薄膜都具有较好的结晶性, 在 2θ 为 14.2 $^\circ$, 28.4 $^\circ$ 处具有尖锐的衍射峰, 分别对应于四方相钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的(110), (220)晶面衍射, 这与文献报道一致[18]。随着钙钛矿中尿素浓度的增

加, 四方相 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的(110)、(220)衍射峰的峰强逐渐增强, 表明了尿素的添加有助于钙钛矿晶体获得更好的结晶性和取向性, 这与图 1 中钙钛矿薄膜的 SEM 结果一致。然而, 可以发现, 当尿素含量超过 15% 时, 在图 2(d)和图 2(e)中 12.7° 处可以观察到小的衍射峰, 这可能来自于薄膜中残留的 PbI_2 的(001)晶面[19], 而且, 随着前驱液中尿素含量增大到 20%, 产物中 PbI_2 (001)晶面的衍射峰也随之增强, 说明随着尿素添加量的增加, 薄膜中不仅钙钛矿晶体的晶粒增大, 薄膜中的 PbI_2 晶粒也有所增大。前期的报道表明, 钙钛矿前驱液中添加尿素后, 尿素可与 MAI 和 PbI_2 等形成中间体, 在一定程度上减缓了结晶速度, 有利于较大晶粒的形成[20]。

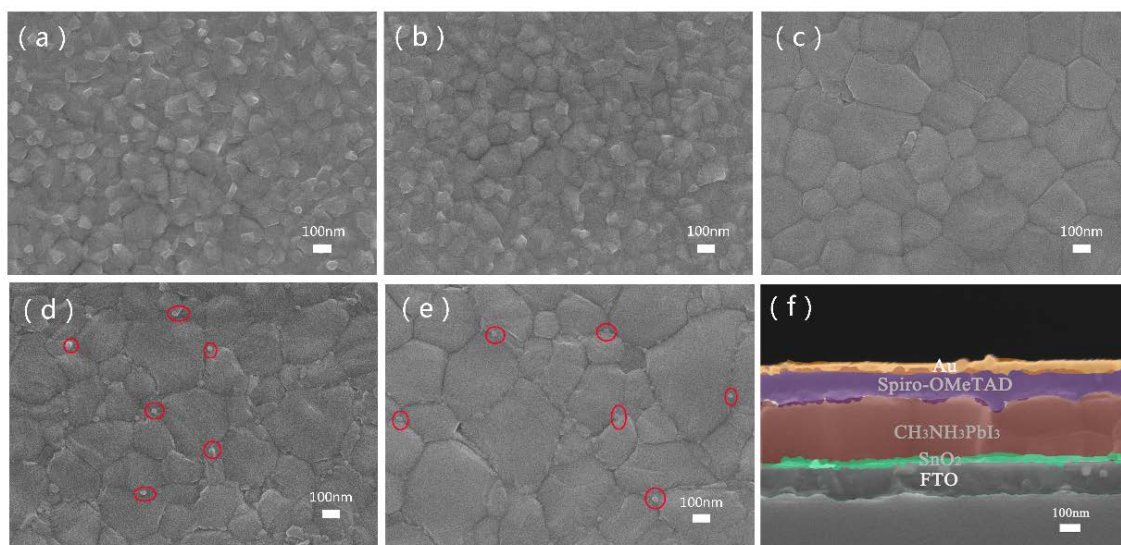


Figure 1. SEM images of perovskite thin films prepared with different contents of urea addition: (a) 0, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20%, and (f) a typical cross-sectional image of perovskite solar cells with 10% urea addition

图 1. 不同浓度的尿素钙钛矿前驱液制备的钙钛矿薄膜的 SEM 图像: (a) 0, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20%, 和(f) 添加 10% 尿素钙钛矿组装电池的典型截面图

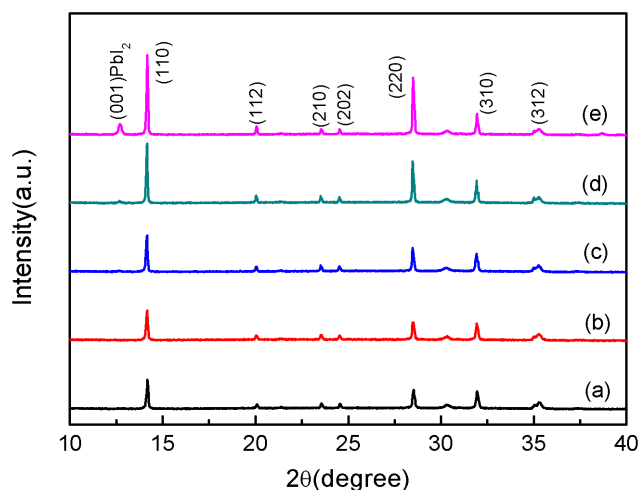


Figure 2. XRD patterns of perovskite thin films prepared with different contents of urea addition: (a) 0, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20 %

图 2. 添加不同浓度尿素制备的钙钛矿薄膜 XRD 图谱: (a) 0, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20%

图3给出了添加不同浓度尿素的钙钛矿前驱液制备的钙钛矿薄膜的紫外-可见光吸收谱。由吸收谱可以看出,与未添加尿素制备的钙钛矿薄膜相比,添加了10%浓度尿素制备的钙钛矿薄膜在350~500 nm范围内光吸收最强,这可能是因为添加10%尿素后,钙钛矿薄膜的晶体结晶度有所提高,晶粒尺寸较大,减少了晶界处的光损耗,因而展现了较强的光吸收[21]。当添加尿素的浓度超过10%以后,随着尿素浓度的增加吸光度逐渐降低,这可能与薄膜产物中存在的 PbI_2 有关, PbI_2 的吸光性能比 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿低[21],当薄膜产物中存在 PbI_2 时,导致薄膜在350~500 nm范围内的吸光性能降低。所有样品在750~800 nm之间都观察到了明显的吸收边,根据Tauc分析,得到钙钛矿材料的禁带宽度在 1.59 ± 0.03 eV附近,这与文献中报道的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿的禁带宽度较一致[22]。

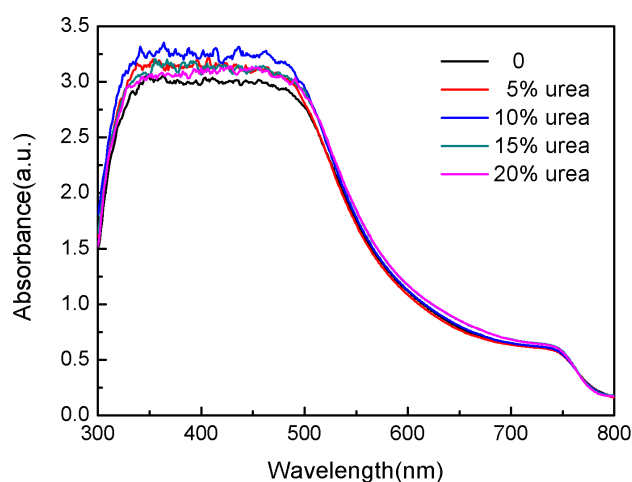


Figure 3. UV-Vis absorption spectrum of perovskite films prepared with different contents of urea addition

图3. 添加不同浓度尿素制备钙钛矿薄膜的紫外-可见光吸收谱

图4(a)和表1分别给出了添加不同浓度尿素的钙钛矿太阳能电池的J-V曲线和光伏性能参数。通过J-V曲线和光电转换效率参数可以看出,与未加尿素组装的电池相比,添加尿素组装的电池的短路电流密度(J_{sc})和填充因子(FF)都有所提高,当添加尿素的浓度为10%时,组装的电池的光电性能最优,最高光电转换效率(PCE)达到18.90%,其对应的开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})和填充因子(FF)分别为1.11 V、21.62 mA/cm^2 和78.60%,器件PCE相比未添加尿素电池增大了19.2%。这一方面是因为含10%的尿素的钙钛矿前驱液制备的钙钛矿薄膜晶粒尺寸更大,薄膜也更致密平整,有效降低了薄膜的缺陷态密度和载流子输运过程中的复合[23];另一方面,含10%的尿素添加剂的钙钛矿薄膜在350~500 nm波段本身具有更强的光吸收,也有助于获得更高的短路电流密度。晶粒尺寸的增大和载流子复合概率的减少都有助于组装电池 V_{oc} 的提高[24],因而,随着钙钛矿前驱液中尿素含量的增多,组装电池的 V_{oc} 先逐步上升,在尿素含量为10%时达到最大 V_{oc} (1.11V),而后,随着尿素含量进一步上升,薄膜中存在一定的 PbI_2 析出, V_{oc} 稍有下降。图4(b)为未添加尿素和添加10%尿素电池的入射光电流效率(IPCE)光谱。添加10%尿素的钙钛矿电池在350~750 nm范围内具有更高的IPCE响应,这与图3的光吸收预期结果一致。由IPCE估算未添加与添加10%尿素的前驱液制备的钙钛矿组装的电池的 J_{sc} 分别达到20.17 mA/cm^2 和21.33 mA/cm^2 ,这与电池实际测得的 J_{sc} 值较一致。图4(c)给出了100个未加尿素制备的钙钛矿组装的电池组和100个添加10%尿素制备的钙钛矿组装的电池组的能量转换效率(PCE)统计图。由统计图可以看出,与未添加尿素的电池相比,尿素的添加明显提高了电池的能量转换效率。图4(d)为未添加尿素和添加10%尿

素制备的钙钛矿组装的电池的效率和稳定性的图。与未添加尿素的电池相比，尿素的添加有助于提高电池的稳定性。在未封装手套箱环境下存放 60 天后，添加尿素的电池效率保有初始值的 90%左右，而未添加尿素的电池效率衰减到初始值的 53%左右。添加适量尿素后，钙钛矿薄膜的晶界中存在一定的 PbI_2 残留，可以起到钝化晶界的作用，有助于器件稳定性的提升；另一方面，添加尿素后，钙钛矿薄膜晶粒更大、薄膜更致密平整，也可能在一定程度上减少了外界水汽等从缝隙的进入，提升了器件稳定性。

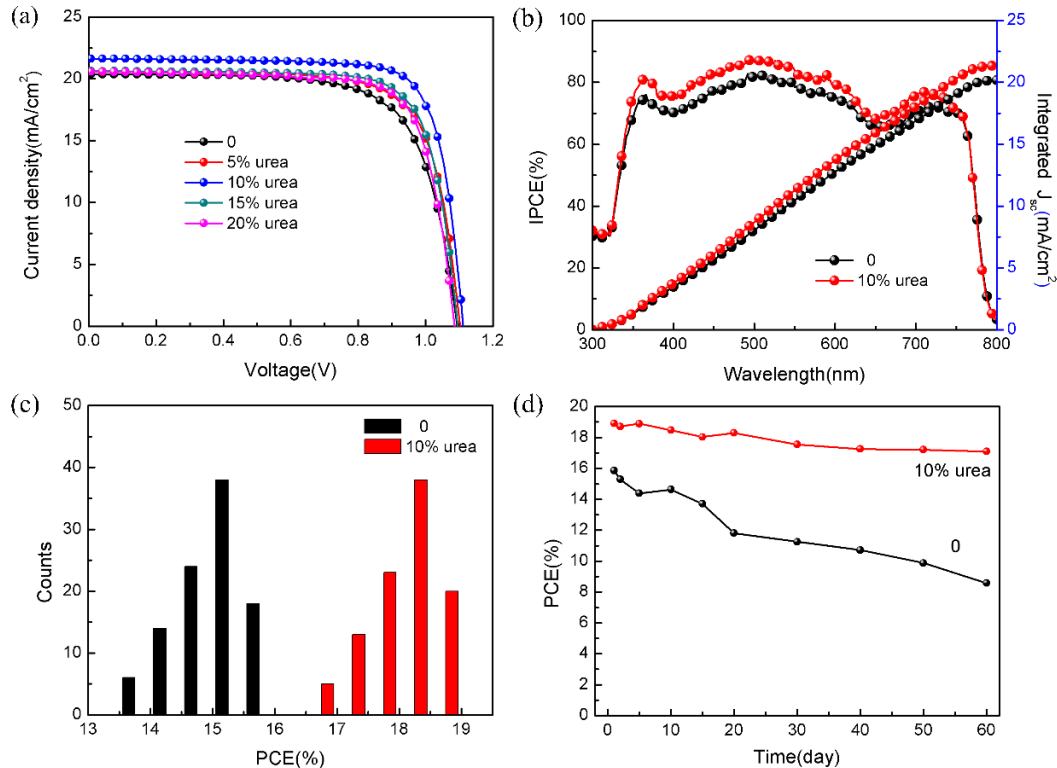


Figure 4. Performance of perovskite solar cells without and with different contents of urea addition: (a) J-V curves, (b) incident photocurrent efficiency (IPCE) spectra, (c) statistic graph of the power conversion efficiency (PCE) (100 cells was counted for each), and (d) stability graph of the energy conversion efficiency

图 4. 未添加尿素和添加不同浓度尿素的钙钛矿太阳能电池的(a) J-V 曲线, (b) 入射光电流效率(IPCE) 光谱, (c) 光电转换效率(PCE)统计图(各统计 100 个电池), (d) 效率稳定性曲线

Table 1. Photovoltaic performance parameters of cells prepared with different contents of urea addition
表 1. 添加不同浓度的尿素制备的电池的光伏性能参数

urea	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
0	1.09	20.36	71.10	15.85
5%	1.10	20.53	74.31	16.83
10%	1.11	21.62	78.60	18.90
15%	1.09	21.63	76.86	17.38
20%	1.08	20.58	75.84	16.96

图 5(a)和图 5(b)分别为室温下未添加尿素和添加 10%尿素的钙钛矿薄膜(玻璃/钙钛矿)的稳态光致发光(PL)和时间分辨光致发光(TRPL)光谱。由图 5(a)可以看出,添加 10%尿素与未添加尿素制备的钙钛矿薄膜相比,稳态荧光光谱的峰值强度更强,说明添加尿素的前驱液制备的钙钛矿薄膜,其非辐射复合被

明显抑制,这可能是由于适量尿素添加导致的钙钛矿薄膜结晶度提高、晶粒尺寸增大,薄膜缺陷减少导致的[25]。添加尿素后,稳态 PL 峰和吸收边会有轻微的红移,这意味着窄禁带和宽吸收区,这可能是由于钙钛矿晶粒尺寸的增大引起的[26]。由图 5(b)钙钛矿薄膜的 TRPL 光谱,通过测试推算出添加尿素的钙钛矿薄膜的载流子的寿命由 60.8 ns 提高到 112.2 ns,载流子的寿命提高了近一倍,这可能是由于大晶粒钙钛矿中尿素的添加抑制了晶体内的缺陷浓度[27],因而载流子寿命显著延长,组装电池的性能也明显提升。

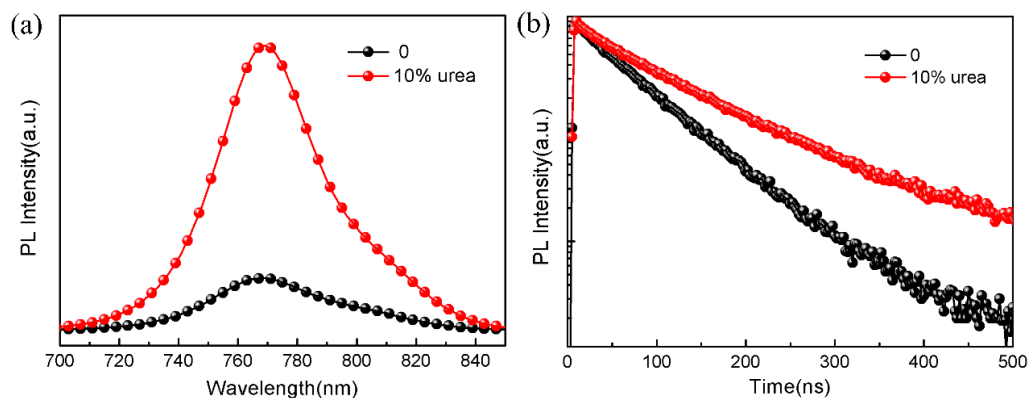
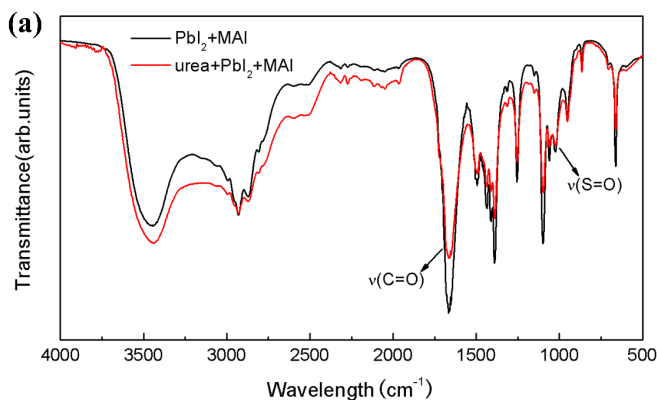


Figure 5. (a) Steady-state photoluminescence (PL) and (b) time-resolved photoluminescence (TRPL) of perovskite film on glass, respectively

图 5. (a) 玻璃衬底上钙钛矿薄膜的稳态光致发光(PL), (b) 玻璃衬底上钙钛矿薄膜的时间分辨光致发光(TRPL)光谱

为了探明前驱液中尿素添加对钙钛矿薄膜的影响,我们对 PbI_2/MAI 和 $\text{urea}/\text{PbI}_2/\text{MAI}$ 前驱液溶液进行了傅里叶变换红外光谱(FIR)分析。图 6(a)为两个样品的傅里叶红外透射光谱全谱,可以观察到明显的 C=O 和 S=O 伸缩振动。图 6(b)和图 6(c)分别给出了 C=O 和 S=O 的伸缩振动图谱的局部图。当加入尿素后 C=O 的伸缩振动由 1664 cm^{-1} 偏移到 1658 cm^{-1} (图 6(b)), S=O 的伸缩振动频率也有轻微的偏移(图 6(c))。在双原子谐波振动模型中,振动频率与力常数的平方根成正比[28],加入尿素后, C=O 伸缩振动和 S=O 伸缩振动向低频方向有轻微偏移,这表明尿素与钙钛矿之间存在一定的协调作用,与 Han 等前期的报道结果一致[25]。Lee 等报道,在没有 DMSO 溶剂的情况下,尿素与 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2$ 之间是弱结合,导致 C=O 的伸缩振动偏移不大,但是在尿素与 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2$ 和 DMSO 混合后,尿素和钙钛矿前驱液可以形成 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO} \cdot \text{urea}$ 中间体(C=O 伸缩振动偏移到 1651 cm^{-1} 处),通过 Urea 与 DMSO 之间的强耦合作用,能有效减缓后续热处理过程中钙钛矿的结晶速度[29],因而在 PbI_2 中添加尿素并与 MAI 和 DMSO 等混合后,观察到了大晶粒钙钛矿薄膜的形成,组装电池的光电性能也得到了提升。



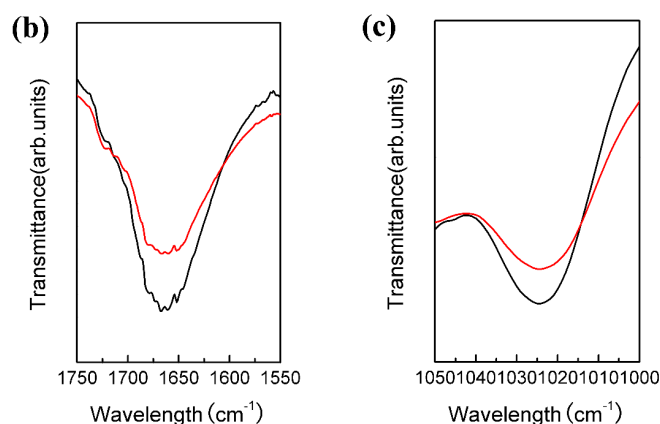


Figure 6. (a) Fourier transform infrared (FTIR) spectra of PbI_2/MAI and urea/ PbI_2/MAI precursor solutions, respectively; (b) the C = O stretching vibration and (c) the S = O stretching vibration in FTIR spectra, respectively

图 6. (a) PbI_2/MAI 和 urea/ PbI_2/MAI 前驱液的傅里叶红外透射 (FTIR) (光谱); (b) C=O 伸缩振动傅里叶红外透射光谱, (c) S=O 伸缩振动傅里叶红外透射光谱

4. 结论

本文在一步法制备 MAPbI_3 钙钛矿薄膜过程中, 通过在 PbI_2 前驱液中引入适量的路易斯碱 - 尿素作为添加剂, 获得了大晶粒、致密平整的钙钛矿薄膜。研究发现, 尿素引入 PbI_2 溶液后, 在与含有 DMSO 的 MAI 溶液混合的过程中, 形成具有强耦合作用的中间体, 有助于减缓钙钛矿晶体的结晶速度, 形成结晶性良好的致密钙钛矿薄膜, 从而减少了组装电池的晶界缺陷和载流子复合陷阱, 提升了器件的光电性能和稳定性。在 PbI_2 前驱液中添加 10% 尿素时制备的钙钛矿薄膜晶粒大、薄膜致密, 组装钙钛矿薄膜太阳能电池具有最优的能量转化效率 (18.90%), 性能相比未添加尿素器件提升 19.2%, 电池的稳定性也得到大幅提升。这一方法为获得大晶粒钙钛矿, 提升基于钙钛矿晶体的光电器件性能提供了较好的思路。

基金项目

本研究由国家自然科学基金(11374090)、武汉市科技局应用基础前研项目(2019010701011396)资助。

参考文献

- [1] Xing, G., Mathews, N., Sun, S., *et al.* (2013) Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science*, **6156**, 344-347. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>
- [2] Petrus, M. L., Schlipf, J., Li, C., *et al.* (2017) Capturing the Sun: A Review of the Challenges and Perspectives of Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, **7**, 16. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700264>
- [3] Leijtens, T., Eperon, G.E., Noel, N.K., *et al.* (2015) Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, **5**, 20. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500963>
- [4] Im, J., Jang, I., Pellet, N., *et al.* (2014) Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Cuboids with Controlled Size for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Nature Nanotechnology*, **11**, 927-932. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.181>
- [5] Jeon, N.J., Na, H., Jung, E. H., *et al.* (2018) A fluorene-Terminated Hole-Transporting Material for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Nature Energy*, **8**, 682-689. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0200-6>
- [6] Qiu, L., He, S., Yang, J., *et al.* (2016) An All-Solid-State Fiber-Type Solar Cell Achieving 9.49% Efficiency. *Journal of Materials Chemistry A*, **26**, 10105-10109. <https://doi.org/10.1039/C6TA03263J>
- [7] Wu, Y., Xie, F., Chen, H., *et al.* (2017) Thermally Stable MAPbI_3 Perovskite Solar Cells with Efficiency of 19.19% and Area over 1 cm^2 Achieved by Additive Engineering. *Advanced Materials*, **28**, 1701073. <https://doi.org/10.1002/adma.201701073>

- [8] Giuri, A., Masi, S., Listorti, A., *et al.* (2018) Polymeric Rheology Modifier Allows Single-Step Coating of Perovskite Ink for Highly Efficient and Stable Solar Cells. *Nano Energy*, **54**, 400-408. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.039>
- [9] Eisenhawer, B., Sivakov, V., Christiansen, S., *et al.* (2013) A Time-Resolved Numerical Study of the Vapor-Liquid-Solid Growth Kinetics Describing the Initial Nucleation Phase as Well as Pulsed Deposition Processes. *Nano letters*, **3**, 873-883. <https://doi.org/10.1021/nl3033075>
- [10] Lee, J.W., Kim, H.S. and Park, N.G. (2016) Lewis Acid-Base Adduct Approach for High Efficiency perovskite Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*, **2**, 311-319. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00440>
- [11] Zhu, L., Xu, Y., Zhang, P., *et al.* (2017) Investigation on the Role of Lewis Bases in the Ripening Process of Perovskite Films for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **39**, 20874-20881. <https://doi.org/10.1039/C7TA05378A>
- [12] Liang, P.W., Liao, C.Y., Chueh, C.C., *et al.* (2014) Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells. *Advanced materials*, **22**, 3748-3754. <https://doi.org/10.1002/adma.201400231>
- [13] Jiang, Q., Zhao, Y., Zhang, X., *et al.* (2019) Surface Passivation of Perovskite Film for Efficient Solar Cells. *Nature Photonics*, **7**, 460-466. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0398-2>
- [14] Shao, Y., Xiao, Z., Bi, C., *et al.* (2014) Origin and Elimination of Photocurrent Hysteresis by Fullerene Passivation in CH₃NH₃PbI₃ Planar Heterojunction Solar Cells. *Nature communications*, **1**, 1-7. <https://doi.org/10.1038/ncomms6784>
- [15] Son, D.Y., Kim, S.G., Seo, J.Y., *et al.* (2018) Universal Approach toward Hysteresis-Free Perovskite Solar Cell via Defect Engineering. *Journal of the American Chemical Society*, **4**, 1358-1364. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10430>
- [16] Liu, B., Wang, S., Ma, Z., *et al.* (2019) High-Performance Perovskite Solar Cells with Large Grain-Size Obtained by the Synergy of Urea and Dimethyl Sulfoxide. *Applied Surface Science*, **467**, 708-714. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.141>
- [17] Tan, H., Jain, A., Voznyy, O., *et al.* (2017) Efficient and Stable Solution-Processed Planar Perovskite Solar Cells via Contact Passivation. *Science*, **6326**, 722-726. <https://doi.org/10.1126/science.aai9081>
- [18] Baikie, T., Fang, Y., Kadro, J.M., *et al.* (2013) Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite CH₃NH₃PbI₃ for Solid-State Sensitised Solar Cell Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **18**, 5628-5641. <https://doi.org/10.1039/c3ta10518k>
- [19] Roldan-Carmona, C., Gratia, P., Zimmermann, I., *et al.* (2015) High Efficiency Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells: the Relevance of Non-Stoichiometric Precursors. *Energy & Environmental Science*, **12**, 3550-3556. <https://doi.org/10.1039/C5EE02555A>
- [20] Wang, H.Y., Hao, M.Y., Han, J., *et al.* (2017) Adverse Effects of Excess Residual PbI₂ on Photovoltaic Performance, Charge Separation, and Trap-State Properties in Mesoporous Structured Perovskite Solar Cells. *Chemistry-A European Journal*, **16**, 3986-3992. <https://doi.org/10.1002/chem.201605668>
- [21] Wang, S., Ma, Z., Liu, B., *et al.* (2018) High-Performance Perovskite Solar Cells with Large Grain-Size Obtained by Using the Lewis Acid-Base Adduct of Thiourea. *Solar RRL*, **6**, 1800034. <https://doi.org/10.1002/solr.201800034>
- [22] Zhang, T., Yang, M., Zhao, Y., *et al.* (2015) Controllable Sequential Deposition of Planar MAPbI₃ Perovskite Films via Adjustable Volume Expansion. *Nano Letters*, **6**, 3959-3963. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00843>
- [23] Jacobsson, T.J., Correa-Baena, J.P., Pazoki, M., *et al.* (2016) Exploration of the Compositional Space for Mixed Lead Halogen Perovskites for High Efficiency Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, **5**, 1706-1724. <https://doi.org/10.1039/C6EE00030D>
- [24] Li, L., Chen, Y., Liu, Z., *et al.* (2016) The Additive Coordination Effect on Hybrids Perovskite Crystallization and High-Performance Solar Cell. *Advanced materials*, **44**, 9862-9868. <https://doi.org/10.1002/adma.201603021>
- [25] Han, L., Cong, S., Yang, H., *et al.* (2018) Environmental-Friendly Urea Additive Induced Large Perovskite Grains for High Performance Inverted Solar Cells. *Solar RRL*, **7**, 1800054. <https://doi.org/10.1002/solr.201800054>
- [26] Fei, C., Guo, L., Li, B., *et al.* (2016) Controlled Growth of Textured Perovskite Films towards High Performance Solar Cells. *Nano Energy*, **27**, 17-26. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.041>
- [27] Docampo, P., Hanusch, F.C., Stranks, S.D., *et al.* (2014) Solution Deposition-Conversion for Planar Heterojunction Mixed Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater*, **14**, 1400355. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400355>
- [28] Ahn, N., Son, D.Y., Jang, I.H., *et al.* (2015) Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead (II) Iodide. *Journal of the American Chemical Society*, **27**, 8696-8699. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04930>
- [29] Lee, J.W., Bae, S.H., Hsieh, Y.T., *et al.* (2017) A Bifunctional Lewis Base Additive for Microscopic Homogeneity in Perovskite Solar Cells. *Chem*, **2**, 290-302. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.05.020>