

# 溴掺杂对非铅铋基钙钛矿太阳能电池性能的增强作用

孙振兴, 王星辰, 汪慧, K. P. Homewood, 高云\*, 雷丙龙\*

湖北大学材料与工程学院, 湖北 武汉  
Email: \*gaoyun@hubu.edu.cn, \*Lei@hubu.edu.cn

收稿日期: 2020年8月12日; 录用日期: 2020年8月26日; 发布日期: 2020年9月2日

## 摘要

铋基钙钛矿材料以其无毒和稳定等优势备受广大科研工作者的关注。但Bi基钙钛矿c-轴优先生长特性很难获得平整致密的薄膜, 不利于高效太阳能电池的制备。采用其他卤素原子部分替代I原子, 抑制晶粒的定向生长, 成为一个获得高质量薄膜的有效途径。本实验在前期研究的基础上, 采用Br掺杂的方式, 制备了晶粒尺寸更大、表面更致密的薄膜。测试结果表明, 当掺杂少量Br元素时, 钙钛矿光活性层的表面更加均匀, 大幅度提高了钙钛矿层的致密性。适量的Br掺杂还可以减少薄膜内部缺陷, 有效地抑制器件的非辐射复合, 增强光吸收性, 增加了载流子寿命, 同时, 掺杂的器件的光电效率得到大幅提升。本工作作为铋基钙钛矿太阳能电池的进一步研究提供了参考。

## 关键词

铋基, 钙钛矿, 溴, 掺杂, 薄膜, 太阳能电池

# Bromine Doing for Performance Enhancement of Lead-Free Bismuth-Based Perovskite Solar Cells

Zhenxing Sun, Xingchen Wang, Hui Wang, K. P. Homewood, Yun Gao\*, Binglong Lei\*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei  
Email: \*gaoyun@hubu.edu.cn, \*Lei@hubu.edu.cn

Received: Aug. 12<sup>th</sup>, 2020; accepted: Aug. 26<sup>th</sup>, 2020; published: Sep. 2<sup>nd</sup>, 2020

\*通讯作者。

文章引用: 孙振兴, 王星辰, 汪慧, K. P. Homewood, 高云, 雷丙龙. 溴掺杂对非铅铋基钙钛矿太阳能电池性能的增强作用[J]. 材料科学, 2020, 10(9): 697-704. DOI: 10.12677/ms.2020.109084

## Abstract

Bismuth-based perovskite materials have attracted much attention due to their non-toxic and stable properties. However, it is difficult to obtain smooth and dense thin films for the preferential growth of bismuth-based perovskite along the *c*-axis, which is not conducive to preparation of solar cells. Therefore, using halogen atoms to partially replace I atoms and inhibiting anisotropic growth becomes an effective way to obtain high quality perovskite films. In our study, Br doping was used to prepare films consisting with larger and denser grains than those without doping. When a small amount of Br element is doped, the surface of perovskite layer is more uniform, which greatly improves the perovskite compactness. In addition, proper Br doping can reduce the internal defects of the films, effectively inhibit the non-radiation recombination, enhance the light absorption and increase the carrier life. Compared with reference devices, the photoelectric efficiency has been greatly improved.

## Keywords

Bismuth, Perovskite, Bromine, Doping, Thin Film, Solar Cell

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

传统硅基太阳能电池制备工艺繁琐，原料生产成本较大。新型的钙钛矿太阳能电池由于其低廉的制作成本、简单的旋涂工艺，以及优异的光电性能逐渐引起人们的重视[1]。随着对钙钛矿材料和结构的不断改善，钙钛矿太阳能电池的光电转换效率，已经上升到能够与传统硅基太阳能电池相媲美的地步。目前钙钛矿太阳能电池最高的光电转换效率已达到 25.2% [2] [3] [4]。2020 年的最新文献报道称，新型钙钛矿-硅串联太阳能电池化效率已经达到了 27.7% [4]，该效率已经远远超过了研发较早的有机太阳能电池 17.36% [5]。因此钙钛矿被视为新型太阳能电池材料，具有良好的发展前景，有潜力取代硅基太阳能电池。

如今效率较高的钙钛矿电池大多以铅基钙钛矿作为核心吸光材料，但是铅元素本身具有毒性，对环境和人体均有损害。此外铅基钙钛矿材料稳定性不足，研究者们至今未能找到有效方法来显著提高铅基钙钛矿太阳能电池的稳定性。因此，以其他无毒阳离子取代铅在钙钛矿太阳能电池中的使用是当今研究的重点方向之一。锡基钙钛矿材料具有与铅基钙钛矿材料相同的结构和相似的光电性质，这为实现较高的光电转化效率提供了可能。然而，锡基钙钛矿在环境中的不稳定性严重阻碍了电池光电性能的提升和工业化生产的发展。此外，锡基钙钛矿在含有微量氧的惰性气氛中容易氧化成  $\text{Sn}^{4+}$ ，发生快速氧化，导致高 p 型自掺杂。由此产生的 Sn 空位随后充当了电荷载流子的复合中心，极大地阻碍了电荷收集效率，导致本征载流子密度高、空气稳定性差和光电性能差等系列问题[6]。 $\text{Bi}^{3+}$ 和  $\text{Pb}^{2+}$ 具有相同的电子排布，两者的离子半径和化学性质均相近，而且铋基材料形成的钙钛矿结构不易变形，稳定性较好。相比于锡基材料具有很大的优势。因此，铋基钙钛矿太阳能电池也逐渐成为钙钛矿研究领域的热点材料[7]。

新型铋基钙钛矿材料  $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$  ( $\text{A} = \text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ 或  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  (MA);  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ )具有较高的稳定性，因此被大量研究[8]，并用于太阳能电池的制备。在这些研究中，非铅 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (MBI)太阳能电池获得了快速发展。铋基材料形成的钙钛矿结构不易变形，且卤素元素的引入可使钙钛矿结构从四方晶系向

立方晶系转化, 进一步增强了铋基钙钛矿材料的稳定性。有关文献表明, 铋基钙钛矿材料在空气中放置较长时间, 材料的光电性能只有小幅度下降[9]。但是 MBI 也有明显的缺点: 1) 有较宽的带隙, 2) 活性层的成膜质量与同类钙钛矿材料相比较差。这两个因素严重影响了铋基钙钛矿太阳能电池的光电转换效率, 也限制了其工业化生产的发展进程[10] [11]。目前常用的制备 MBI 薄膜的方法有一步溶液旋涂法[12]、两步蒸镀法、蒸镀加旋涂法[13]、蒸镀加浸泡法等方法[14] [15]。2016 年 Zhang 等人[16]利用一步旋涂法制备了 PCE 为 0.42% 的 MA3Bi2I9 太阳能电池; Gao 组报道了一种两步蒸镀法, 使 BiI<sub>3</sub> 向 MBI 均匀转化, 实现了 1.64% 的光电转换效率[17]; 随后, Li 等人[18]在两步蒸镀过程中引入氯元素, 有效抑制了 MBI 薄膜在 *c* 轴的优先生长, 制备出了平整且晶粒尺寸较大的 MBI 薄膜; Liu 等[19]在两步蒸镀法掺杂氯元素的基础上设计了 DMF 气氛退火的实验, 通过调整退火时 DMF 的浓度, 进一步改善了铋基钙钛矿的成膜情况, 电池的效率较未进行 DMF 气氛退火前提升了 52.9%。

前人所做的研究表明, 进一步改善铋基钙钛矿太阳能电池的薄膜形貌, 是得到更高效铋基钙钛矿太阳能电池的重要因素。本实验使用两步蒸镀法, 采用不同比例 Br 元素掺杂制备的 MBI 薄膜作为电池活性层。并用 60  $\mu$ L DMF 气氛退火, 制备出致密、平整度高的大晶粒 MBI 薄膜, 最终制备出完整电池。对比结果显示, 采用 Br 掺杂的铋基钙钛矿电池具有更好的形貌, 且在性能方面有大幅度提升。

## 2. 实验过程

### 2.1. 实验使用药品规格

实验使用药品详情请见表 1, 所有药品均为一次提纯。实验全程在千级超净间中进行, 实验温度: 24 $^{\circ}$ C; 实验湿度: 30%。

**Table 1.** Reagents and their specifications involved in the work  
**表 1.** 实验药品及规格

药品	纯度	公司
导电玻璃(FTO)	--	辽宁营口优选光电科技有限公司
乙醇(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	99.5%	西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司
碘化铋(BiI <sub>3</sub> )	99.999%	西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司
碘化钾胺(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> I)	99%	辽宁营口优选光电科技有限公司
溴化甲胺(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Br)	99%	西安宝莱特光电科技有限公司
二甲基甲酰胺(DMF)	无数级	西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司
Spiro-OMeTAD	99.8%	西安宝莱特光电科技有限公司
4-叔丁基吡啶(TBP)	99%	辽宁营口优选光电科技有限公司
双三氟甲烷磺酰亚胺锂(C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> LiNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> )	99%	辽宁营口优选光电科技有限公司
乙腈(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)	无水级	西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司
丙酮	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
二异丙氧基双乙酰丙酮钛(TiAcAc)	75%	西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司

### 2.2. 电池制备步骤

1) 依次按照去离子水、玻璃清洗剂、去离子水、丙酮、乙醇的顺序在超声水浴中清洗导电玻璃。本实验采用 TiO<sub>2</sub> 作为电池的电子传输层。提前几分钟启动电炉, 将样品置于 150 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ C 炉子中, 保温 5 min

以后, 升温至 500℃, 保温 30 min。用胶带遮蔽 12 块样品的阳极端(即未刻蚀的 FTO 端) 5~6 mm; 将上述冷却至室温 0.2 M 的 TDIP 溶液(30  $\mu$ L HCl/375  $\mu$ L TDIP/5 ml 乙醇, 最后加入 TDIP), 以 2000 rpm/30 s 旋涂至 FTO 上。

2) 两步蒸镀法制备 MBI 薄膜: 将烧好的 TiO<sub>2</sub> 基板进行“UV + O<sub>3</sub>”处理 20 min 以后, 利用高真空蒸发镀膜机蒸镀 BiI<sub>3</sub>, 蒸镀厚度控制在 250 nm。事先准备好一个陶瓷蒸发器皿, 在器皿底部按照不同掺杂比例均匀放置 MAI 和 MABr 的混合药品。然后将蒸镀好的薄膜转移至陶瓷蒸发器皿中, 用铝箔密封放入烘箱, 在 100 Pa 真空条件下, 180℃加热两小时进行二次蒸镀。实验期间严格控制蒸镀时间和蒸镀温度, 确保 BiI<sub>3</sub> 能够完全转化并形成均匀的不同比例 Br 掺杂薄膜。

3) 二次蒸镀结束后, 将陶瓷容器取出, 置于环境中自然冷却至室温。然后用异丙醇清洗 MBI 薄膜, 去除在蒸镀中未反应完全的药品。随后将清洗后的样品置于烘箱中, 并用 60  $\mu$ L 的 DMF 溶剂作气氛处理, 在 150℃恒温环境中退火 20 min。

4) 按照我们以前的方法配制空穴层旋涂液[19], 并以 3000 rpm 的转速旋涂在钙钛矿薄膜上, 制备空穴传输层。

5) 使用真空镀膜仪蒸镀 120 nm 的金电极, 此时电池制备完成。

### 2.3. 测试仪器规格型号

本实验所用测试仪器详情请见表 2, 使用场发射扫描电镜(JSM7100F JEOL 日本电子)观察 MBI 薄膜的形貌; 使用 X-射线衍射仪(XRD, 布鲁克, 德国)测试样品 X 射线衍射图谱; 使用紫外可见近红外光谱仪(UV-3600, 岛津, 日本)进行紫外可见吸收光谱测试; 使用美国 Keithley 2400 数字源仪表记录测量 J-V 曲线。

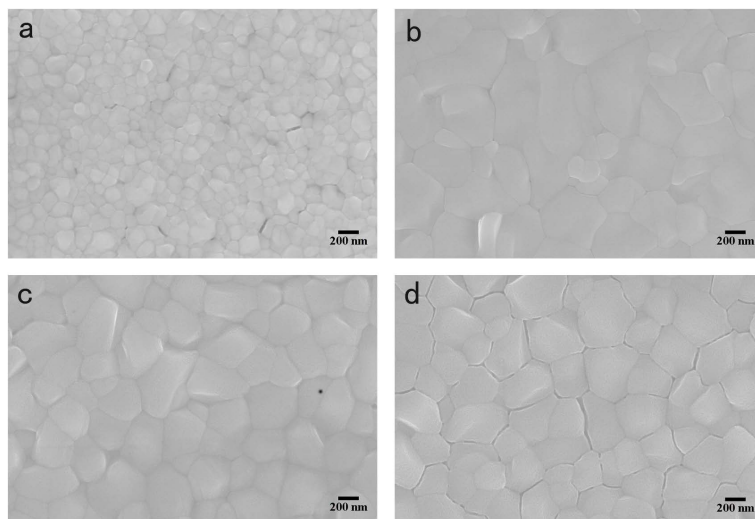
**Table 2.** Test instrument specifications and models involved in the work

**表 2.** 测试仪器规格型号

仪器名称	仪器型号	生产厂家	测试内容
发射扫描电镜	JSM7100F	JEOL 日本电子	样品 SEM 形貌图像
X-射线衍射仪	D8 Advance	德国布鲁克	X 射线衍射图谱
近红外光谱仪	UV-3600	岛津 日本	紫外可见吸收光谱
数字源仪表	DP32PT-C24-DC	美国 Keithley	J-V 曲线图谱

### 3. 实验结果及探究

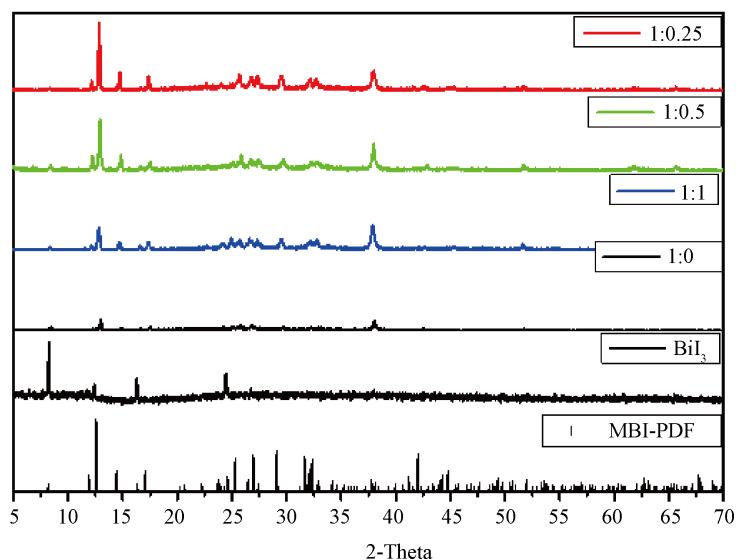
Li 等人的氯离子的引入和 Liu 等人的进一步溶剂气氛处理的实验[18] [19], 已经能够制备形貌相对较好的薄膜, 但是效率依旧不是很理想。通过查阅文献, 相关实验数据表明, Br 掺杂铅基钙钛矿材料 CsPbI<sub>2</sub>Br 因具有优越的热稳定性和相稳定性, 受到广泛关注[20]。而关于 Br 掺杂 MBI 太阳能电池的探究却比较少。因此, 我们探讨了不同比例 Br 掺杂对 MBI 太阳能电池的形貌和器件性能的影响。图 1 是不同比例 Br 掺杂处理得到的 MBI 薄膜的 SEM 形貌图, 图 1(a)未进行 Br 掺杂的 MBI 薄膜 SEM 图像表明, 在未掺杂之前, 薄膜的粒径较小且晶粒与晶粒之间存在明显的裂缝, 晶粒的平整度不是很好。图 1(b), 图 1(c)表明随着 MABr 的加入, MBI 薄膜的粒径进一步长大, 从 SEM 图像中可以清晰看到晶粒间的裂缝逐渐变小, MBI 薄膜的表面形貌得到了较大程度的改善。图 1(d)展示的是 MAI:MABr = 1:1 时的 MBI 薄膜, 结果显示, 随着 Br 掺杂比例进一步扩大, 晶粒间又开始重新出现裂缝。



**Figure 1.** SEM images of MBI films doped with different proportion and dosage of Br

**图 1.** 不同比例 Br 掺杂 MBI 的薄膜 SEM 图

通过对不同 Br 掺杂量的 MBI 薄膜的 XRD 图谱(如图 2 所示)分析发现,在未掺杂 Br 时,MBI 薄膜(002)晶面衍射峰很强。根据有关文献报道,MBI 薄膜在(002)、(004)、(006)三组平行晶面有优先生长的趋势,这是导致薄膜形成六棱柱不稳定晶相的主要原因。如图中蓝、绿、红色图谱所示,Br 元素的引入使得 MBI 薄膜在(002)晶面的衍射峰得到有效抑制,而(101)、(103)、(202)、(207)晶面的衍射峰增强。薄膜能够在多个晶面进行同步生长,减少了因单一晶面族优先生长而形成的六棱柱晶相。少量 Br 掺杂有效促进了薄膜的多晶面同步结晶。当 MAI:MABr 掺杂比例达到 1:0.25 时 MBI 薄膜各晶面衍射峰强相差最小,进一步增加 Br 掺杂含量,各晶面的衍射峰强度差值变大,薄膜的同步结晶程度变差。

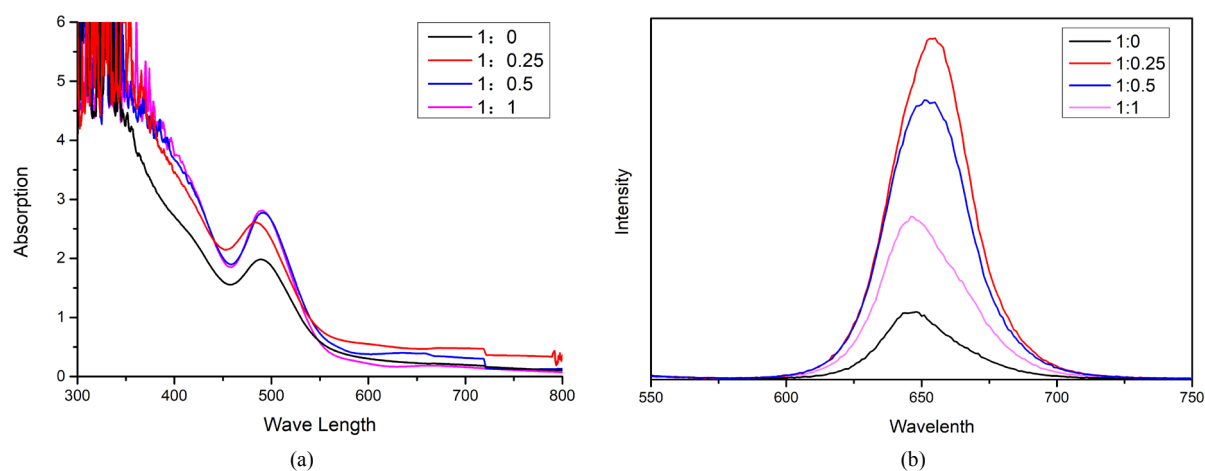


**Figure 2.** XRD patterns of MBI films treated with varying contents of Br

**图 2.** 不同比例 Br 掺杂的 MBI 薄膜的 XRD 图谱

图 3(a)是不同比例 Br 掺杂制备的 MBI 薄膜的紫外 - 可见吸收光谱, UV 图谱表明, MAI:MABr 比例

为 1:0.25 的 MBI 薄膜光吸收性能最为优越。通过改善 MAI 与 MABr 的比例可以增强光的吸收, 获得光电性能较好的薄膜。图 3(b) 为 MBI 薄膜的光致发光图谱。图谱表明随着 MAI:MABr 掺杂比例的减小, 光致发光强度逐渐增加, 且当 MAI 与 MABr 的比例 1:0.25 时达到最大, 过程中伴随着明显的红移现象。总体上显示随着 Br 掺杂量的减少, 光致发光强度逐渐增大, 且出现明显的红移现象。器件的发光强度变大, 材料内部的辐射复合略微增多; 但是红移现象说明掺杂后材料的禁带宽度变小, 材料的带隙变宽, 可吸收光窗口变大, 较大程度上改善了材料的吸光特性。



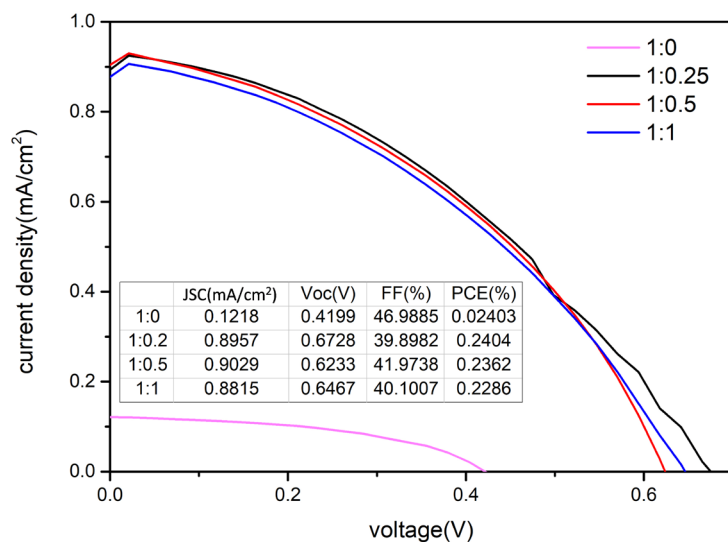
**Figure 3.** (a) UV-Vis absorption spectra of MBI films after treatments with Br; (b) PL spectra of MBI films after treatments with Br

**图 3.** (a)不同用量 Br 处理后的紫外可见吸收光谱; (b)光致发光图谱

图 4 为不同比例 Br 掺杂制备的 MBI 薄膜制备的电池的电流-电压特性曲线。电池性能的详细参数见于表 3。采用不同比例 Br 掺杂的 MBI 薄膜, 其填充因子(FF)较未掺杂的 MBI 有一定的下降。这主要归因于 Br 掺杂处理后的 MBI 薄膜晶粒之间的裂缝变少, 从而使得载流子在晶界处的辐射复合变弱, 相应的晶体缺陷变少。但随着 MAI:MABr 掺杂比例的增加, 开路电压呈现出先增加后减少再增加的趋势。通过 SEM 图像变化可以直观分析器件开路电压变化原因。当 MAI:MABr 为 1:0.25 时, MBI 薄膜表面晶粒较之未掺杂时明显变大, 且晶粒之间几乎不存在裂缝。当 MAI:MABr 掺杂比例提高到 1:0.5 时, MBI 薄膜表面出现起伏, 薄膜的表面粗糙度增加, 从而导致了其开路电压的降低。随着 Br 掺杂比例的进一步增大, 薄膜表面平整度得到改善, 但是过量的 Br 会较大程度上抑制 MBI 薄膜 c 轴生长, 使薄膜相应位置呈现出超薄膜状或者裂缝形貌。这种不完全覆盖基底的形貌导致了电池光电性能较差。综上所述, 较低浓度的 Br 掺杂, 可以使 MBI 薄膜呈现出较好的平整度和表面覆盖程度, 从而实现了器件性能的大幅度提升。与未进行 Br 掺杂电池的光电转换效率相比, 提升了近 10 倍。

#### 4. 结论

采用不同比例 Br 掺杂所制备的 MBI 薄膜的粒晶尺寸相比于未掺杂时更大, 薄膜更加致密。随着 MAI:MABr 掺杂比例的增加, 开路电压呈现出先增加后减少再增加的趋势, 因此选择掺杂少量 Br 元素可使钙钛矿光活性层的表面更加均匀, 大幅度提高钙钛矿致密性。由于原子半径的差异, 少量掺杂 Br 元素可使钙钛矿结构由四方晶系向立方晶系转化。PL 测试结果表明, 少量 Br 元素可有效抑制载流子在界面的复合。适量的 Br 掺杂能够改善薄膜形貌, 使得 PL 峰来有轻微红移, 增大了 MBI 薄膜的光吸收范围。以上两点特性, 让本研究制备的 Br 掺杂 MBI 薄膜实现了近 10 倍的 PCE 提升, 并且电池稳定性有一定的提升。



**Figure 4.** J-V curves of complete devices processed with the different amount of Br

**图 4.** 不同量 Br 处理的完整器件效率图

**Table 3.** Performance test parameters of MBI cell prepared by different proportion Br doping

**表 3.** 不同比例 Br 掺杂制备的 MBI 电池的性能测试参数

MAI:MABr	短路电流/mA·cm <sup>-2</sup>	开路电压/V	填充因子/%	光电转换效率/%
1:0	0.12	0.42	47.0	0.02
1:0.25	0.89	0.67	39.9	0.24
1:0.5	0.90	0.62	41.9	0.23
1:1	0.88	0.65	40.1	0.23

## 基金项目

本研究由国家自然科学基金(51602096、11374091、11574076、11674087)、湖北省科技厅(2018CFA026)、武汉市科技局(2018010401011268)和高校学科创新引智计划(111 项目, D18025)资助。

## 参考文献

- [1] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. and Miyasaka, T. (2009) Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6050-6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [2] Kim, H.S., *et al.* (2012) Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, **2**, Article No. 591. <https://doi.org/10.1038/srep00591>
- [3] Bi, D.Q., Yi, C.Y., Luo, J.S., Décoppet, J.-D., Zhang, F., Zakeeruddin, S. M., Li, X., Hagfeldt, A. and Grätzel, M. (2016) Polymer-Templated Nucleation and Crystal Growth of Perovskite Films for Solar Cells with Efficiency Greater than 21%. *Nature Energy*, **1**, Article No. 16142. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.142>
- [4] Duong, T., Pham, H., Kho, T.C., Phang, P., *et al.* (2020) High Efficiency Perovskite-Silicon Tandem Solar Cells: Effect of Surface Coating versus Bulk Incorporation of 2D Perovskite. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 1903553. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201903553>  
<http://guangfu.bjx.com.cn/news/20200312/1053174.shtml>  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201903553>
- [5] Meng, L.X., Zhang, Y.M., Wan, X.J., Li, C.X., Zhang, X., Wang, Y.B., Ke, X., Xiao, Z., Ding, L.M., Xia, R.X., Yip, H.-L., Cao, Y. and Chen, Y.S. (2018) Organic and Solution-Processed Tandem Solar Cells with 17.3% Efficiency.

- Science*, **361**, 1094-1098. <http://science.sciencemag.org/content/361/6407/1094>  
<https://doi.org/10.1126/science.aat2612>
- [6] Hao, F., Tan, H.R., Jin, Z.W. and Ding, L.M. (2020) Toward Stable and Efficient Sn-Containing Perovskite Solar Cells. *Science Bulletin*, **65**, 786-790. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.02.028>
- [7] Vigneshwaran, M., Ohta, T., Iikubo, S., Kapil, G., Ripolles, T.S., Ogomi, Y., Ma, T., Pandey, S.S., Shen, Q., Toyoda, T., Yoshino, K., Minemoto, T. and Hayase, S. (2016) Facile Synthesis and Characterization of Sulfur Doped Low Bandgap Bismuth Based Perovskites by Soluble Precursor Route. *Chemistry of Materials*, **28**, 6436-6440. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02315>
- [8] Lehner, A.J., Fabini, D.H., Evans, H.A., Hébert, C.-A., Smock, S.R., Hu, J., Wang, H., Zwanziger, J.W., Chabinc, M.L. and Seshadri, R. (2015) Crystal and Electronic Structures of Complex Bismuth Iodides  $A_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) Related to Perovskite: Aiding the Rational Design of Photovoltaics. *Chemistry of Materials*, **27**, 7137-7148. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03147>
- [9] Lyu, M., Yun, J.-H., Cai, M., Jiao, Y., Bernhardt, P.V., Zhang, M., Wang, Q., Du, A., Wang, H., Liu, G. and Wang, L. (2016) Organic-Inorganic Bismuth (III)-Based Material: A Lead-Free, Air-Stable and Solution-Processable Light-Absorber beyond Organolead Perovskites. *Nano Research*, **9**, 692-702. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0948-y>
- [10] Kulkarni, A., Singh, T., Ikegami, M. and Miyasaka, T. (2017) Photovoltaic Enhancement of Bismuth Halide Hybrid Perovskite by *N*-methyl Pyrrolidone-Assisted Morphology Conversion. *RSC Advances*, **7**, 9456-9460. <https://doi.org/10.1039/C6RA28190G>
- [11] Jain, S.M., Phuyal, D., Davies, M.L., Li, M., Philippe, B., De Castro, C., Qiu, Z., Kim, J., Watson, T., Tsoi, W.C., Karis, O., Rensmo, H., Boschloo, G., Edvinsson, T. and Durrant, J.R. (2018) An Effective Approach of Vapour Assisted Morphological Tailoring for Reducing Metal Defect Sites in Lead-Free,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  Bismuth-Based Perovskite Solar Cells for Improved Performance and Long-Term Stability. *Nano Energy*, **49**, 614-624. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.003>
- [12] Lan, C., Luo, J., Zhao, S., Zhang, C., Liu, W., Hayase, S. and Ma, T. (2017) Effect of Lead-Free  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  Perovskite Addition on Spectrum Absorption and Enhanced Photovoltaic Performance of Bismuth Triiodide Solar Cells. *Journal of Alloys and Compounds*, **701**, 834-840. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.169>
- [13] Ran, C.Q., Wu, Z.X., Xi, J., Yuan, F., Dong, H., Lei, T., He, X. and Hou, X. (2017) Construction of Compact Methylammonium Bismuth Iodide Film Promoting Lead-Free Inverted Planar Heterojunction Organohalide Solar Cells with Open-Circuit Voltage over 0.8 V. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**, 394-400. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02578>
- [14] Abulikemu, M., Ould-Chikh, S., Miao, X., Alarousu, E., Murali, B., Ngongang Ndjawa, G.O., Barbé, J., El Labban, A., Amassian, A. and Del Gobbo, S. (2016) Optoelectronic and Photovoltaic Properties of the Air-Stable Organohalide Semiconductor  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ . *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 12504-12515. <https://doi.org/10.1039/C6TA04657F>
- [15] Mali, S.S., Kim, H., Kim, D.-H. and Kook Hong, C. (2017) Anti-Solvent Assisted Crystallization Processed Methylammonium Bismuth Iodide Cuboids towards Highly Stable Lead-Free Perovskite Solar Cells. *Chemistry Select*, **2**, 1578-1585. <https://doi.org/10.1002/slct.201700025>
- [16] Zhang, X.Q., Wu, G., Gu, Z.W., Guo, B., Liu, W.Q., Yang, S.D., Ye, T., Chen, C., Tu, W.W. and Chen, H.Z. (2016) Active-Layer Evolution and Efficiency Improvement of  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ -Based Solar Cell on  $\text{TiO}_2$ -Deposited ITO Substrate. *Nano Research*, **9**, 2921-2930. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1177-8>
- [17] Zhang, Z., Li, X.W., Xia, X.H., Wang, Z., Huang, Z.B., Lei, B.L. and Gao, Y. (2017) High-Quality  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  Film-Based Solar Cells: Pushing Efficiency up to 1.64%. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**, 4300-4307. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01952>
- [18] 李晓伟, 刘艳领, Homewood, K.P., 黄忠兵, 高云, 雷丙龙. 两步蒸镀法制备高质量 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  钙钛矿薄膜 [J]. *材料科学*, 2019, 9(2): 115-126. <https://doi.org/10.12677/ms.2019.92015>
- [19] 刘艳领, 王星辰, 孙振兴, Homewood, K.P., 高云, 雷丙龙. 溶剂退火制备高质量  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  钙钛矿薄膜与太阳能电池[J]. *材料科学*, 2020, 10(1): 31-39.
- [20] Zeng, Q.S., Zhang, X.Y., Liu, C.M., Feng, T.L., Chen, Z.H., Zhang, W., Zheng, W.Y., Zhang, H. and Yang, B. (2018) Inorganic  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  Perovskite Solar Cells: The Progress and Perspective. *Solar RRL*, **3**, Article ID: 1800239. <https://doi.org/10.1002/solr.201800239>