

CH₃NH₃PbI₂Br 光吸收层薄膜的制备

李春静 杨瑞霞* 马 浩 金慧娇 石晓东 马文静

(河北工业大学电子信息工程学院,天津市电子材料与器件重点实验室,天津 300400)

摘 要 采用一步法在大气环境下制备连续的 CH₃NH₃PbI₂Br 钙钛矿薄膜。通过在标准前驱液[甲基溴化铵(CH₃NH₃Br)、碘化铅(PbI₂)的二甲基甲酰胺(DMF)溶液]中添加甲基氯化铵(CH₃NH₃Cl)制备出了连续覆盖率高的 CH₃NH₃PbI₂Br 钙钛矿薄膜,并探究了退火温度对薄膜晶化过程、微结构及光吸收特性的影响。结果表明:CH₃NH₃Cl 的添加大大影响了 CH₃NH₃PbI₂Br 钙钛矿薄膜的结晶过程,改善了薄膜连续性和光吸收特性。X 射线衍射谱图表明,添加剂 CH₃NH₃Cl 对形成的钙钛矿薄膜成分没有影响。当退火温度为 100℃ 时,薄膜的生长特性较好,薄膜较为致密连续,光吸收特性最好,且退火温度不影响其禁带宽度的变化,有利于其在晶硅叠层太阳能电池中的应用。

关键词 大气,CH₃NH₃Cl,CH₃NH₃PbI₂Br 钙钛矿,退火温度,形貌,结晶特性,光吸收特性

Preparation of CH₃NH₃PbI₂Br light absorber-layer thin film

Li Chunjing Yang Ruixia Ma Hao Jin Huijiao Shi Xiaodong Ma Wenjing

(School of Electronics and Information Engineering, Hebei University of Technology,
Tianjin Key Laboratory of Electronic Materials and devices, Tianjin 300400)

Abstract The continuous CH₃NH₃PbI₂Br perovskite thin film was prepared by one step method in the atmosphere. By adding CH₃NH₃Cl to standard precursor solution (DMF solution of PbI₂ and CH₃NH₃Br), CH₃NH₃PbI₂Br perovskite thin film with continuous and high coverage rate was prepared, and the effect of thermal annealing temperature on crystallization process, microstructure and optical properties of film were explored. The results indicated that the addition of CH₃NH₃Cl greatly affected the crystallization process of CH₃NH₃PbI₂Br perovskite, which improved the continuity and optical absorption properties of film. What's more, XRD patterns also showed that the additive CH₃NH₃Cl had no effect on the composition of film by formed. When annealing temperature was 100℃, the film growth was comparably good, the film were of good compactness, continuous and absorption properties. In addition, the annealing temperature did not affect the changes in the band gap, and it was beneficial to its application in the crystalline silicon tandem solar cells.

Key words atmosphere, CH₃NH₃Cl, CH₃NH₃PbI₂Br perovskite, annealing temperature, morphology, crystallization, light absorption characteristics

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池因具有低成本、易制备和高光电转化性能等优点而在国际上备受关注,并且发展迅速,电池转化效率已从 2009 年的 3.8%^[1] 提升到 2016 年的 22.1%^[2],钙钛矿材料也被认为是下一代低成本太阳能电池的理想光吸收材料^[3]。目前大多数使用的钙钛矿吸收层材料是 CH₃NH₃PbI₃,但是由于 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿材料本身在空气中稳定性较差,易受到温度或湿度的影响,导致器件寿命较短^[4-6]。可以通过引入卤素离子来改善钙钛矿对湿度的敏感性,提高钙钛矿在空气

中的稳定性,如使用 Br⁻ 取代 I⁻ 调节,这样也调节了钙钛矿的带隙,更适合作为晶硅叠层太阳能电池顶电池的光吸收层。Noh 等^[5] 研究了一系列混合卤素钙钛矿 CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ 太阳能电池的稳定性。研究发现晶型为四方结构的钙钛矿太阳能电池($x=0,0.06$)在较低湿度(<50%)下放置 4d 后并未显示出明显的衰减,而在超过 55%的湿度下放置 1d 后,器件的效率明显降低。晶型为立方相的钙钛矿太阳能电池($x=0.20,0.29$)在测试湿度为 35%和 55%下在 20d 内均未表现出明显的效率衰

基金项目:河北省在读研究生创新资助项目(220056);天津市自然科学基金重点项目(15JCZDC37800)

作者简介:李春静(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为新型电子材料与器件。

联系人:杨瑞霞(1957-),男,博士,教授,主要研究方向为新型电子材料与器件。

减,且 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 在 $x=0\sim 0.2$ 时电池效率可达到 12.3%,此时带隙可调范围为 1.5~2.3eV,可用于硅叠层电池中顶电池的光吸收层来提高叠层电池的效率。据报道,顶电池中钙钛矿带隙在 1.6~1.8eV 时,硅叠层的电池效率最高^[7]。而在这些混合钙钛矿材料中, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 的禁带宽度为 1.7eV,具有更高的光吸收系数,是高效钙钛矿晶硅叠层太阳能电池中理想的光吸收顶电池材料^[3]。对于钙钛矿太阳能电池而言,光吸收层钙钛矿层的结晶情况和形貌影响着薄膜的光吸收、激子束缚能、载流子迁移率和寿命等物理特性,进而影响着太阳能电池的效率^[8-11]。因此,制备结晶性好、覆盖率高的钙钛矿光吸收层对钙钛矿太阳能电池的效率至关重要。

目前,大多数研究者使用液相一步法制备钙钛矿光吸收层,而在旋涂的过程中由于铅卤钙钛矿结晶速度很快,得到的是树杈状的非连续不规则钙钛矿,这些覆盖率较低的钙钛矿层使得钙钛矿太阳能电池中的空穴传输层与电子收集层直接接触,造成电流泄露,从而导致钙钛矿电池效率较低^[11-12]。为了制备出薄膜质量好、适合叠层太阳能电池的钙钛矿薄膜,本研究以大气中性能较为稳定的掺溴复合钙钛矿薄膜 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 为研究对象,在空气湿度为 55%的条件下进行实验,在大气环境中探索用一步溶液法制备高质量钙钛矿光吸收层的制备工艺,在前驱液中添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 来改变 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 钙钛矿结晶特性,并研究添加剂和退火温度对钙钛矿光吸收层结晶特性和光吸收特性的影响。

1 实验部分

1.1 甲基溴化铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)的制备

将 24mL 33%(wt,质量分数,下同)甲胺乙醇溶液与 12mL 48% HBr 水溶液在 0℃下混合并置于 0℃的磁力搅拌器上搅拌 2h,反应充分进行,然后使用旋转蒸发仪在 50℃下旋转蒸发,得到的白色固体重新溶解在 80mL 乙醇中,添加 300mL 乙醚析出沉淀物,再用乙醚清洗两次。然后将白色沉淀物放在真空干燥箱内,在 60℃下干燥 24h,得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 粉末。

1.2 甲基氯化铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)的制备

实验过程中将 24mL 33%甲胺乙醇溶液与 15mL 37%氯化氢水溶液在 0℃下混合,同 1.1 方法,得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 粉末。

1.3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 前驱溶液的制备

取 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 与 PbI_2 以摩尔比为 1:1 混合加入到 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,并在 60℃下搅拌 30min,得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 的 DMF 溶液,反应完全的溶液颜色为透明黄色液体,记为样品 1(1[#]);将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 、 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 以摩尔比为 1:1:1 混合加入到 DMF 中,并在 60℃下搅拌 30min,得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 前驱溶液,反应完全的溶液颜色为透明黄色液体,记为样品 2(2[#])。

1.4 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 薄膜的制备

采用一步溶液法在掺氟的氧化锡导电玻璃(FTO)上制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 薄膜,在空气湿度为 55%的条件下,衬底 FTO 分别用碱性清洗液、丙酮、无水乙醇以及去离子水超声清洗,去除基片表面的有机和无机杂质,干燥后放到匀胶机托盘上。取 100μL 的 1[#] 滴加到 FTO 表面,以 500r/min 的低转速旋转 9s,3000r/min 的高转速旋转 20s,然后将得到的薄膜在真空干燥箱中 100℃下退火 20min 得到红棕色 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 薄膜(注:退火温度及退火时间为经多次实验研究所得的最优条件);取 2[#] 前驱溶液滴加到 FTO 表面,以 500r/min 的低转速旋转 9s,3000r/min 的高转速旋转 20s,得到的薄膜分别 80、100、120 和 140℃下退火 35min(注:经过多次实验研究所得退火时间),得到红棕色 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 薄膜,探究不同退火温度对钙钛矿薄膜光学特性的影响。

1.5 材料的表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM450 型)观察薄膜的表面形貌;并使用 ImageJ (image analysis)软件^[13]来分析钙钛矿薄膜的覆盖率情况;采用 X 射线衍射仪(XRD, smart Lab 3kW 型)测试薄膜的结晶特性, $2\theta=10\sim 50^\circ$;采用台阶仪(XP-300 型)测试薄膜厚度;采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis 2600 型)测量薄膜的光吸收特性。

2 结果与讨论

2.1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 添加剂对钙钛矿薄膜形貌、结晶及光吸收特性的影响

用台阶仪测得薄膜样品厚度为 200nm。图 1 为试样的 SEM 图。由图 1(a)可知, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 薄膜呈树杈状结构,它是由许多纳米级晶粒组成,导致薄膜连续性较差,覆盖率低,这主要是由于薄膜沉积过程中溶剂挥发较快,使得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 PbI_2 的反应速率过快,导致钙钛矿结晶速率过快,致使薄

膜均匀性和连续性差。

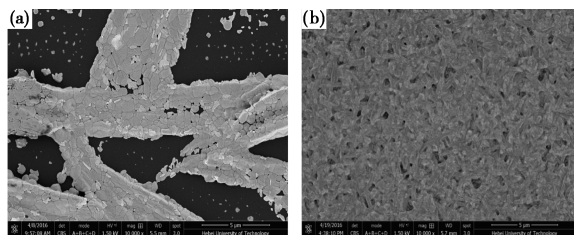


图 1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 钙钛矿薄膜的 SEM 图

[(a)未添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$; (b)添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$]

为了提高钙钛矿薄膜的覆盖率,在制备的前驱溶液中添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$,然后按着 1[#] 的制备方法制备钙钛矿薄膜,测得的 SEM 图如图 1(b)所示。由图可知,薄膜不再呈树杈状结构,形成了致密、连续的钙钛矿薄膜,这说明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 的添加影响了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 晶体的生长过程。这是由于在退火过程的初期,前驱液中形成了与 Cl 有关的中间产物,抑制了钙钛矿的结晶过程。随着退火过程中中间产物的逐渐分解,钙钛矿结晶过程得以进行。受中间产物分解速率的限制,使得钙钛矿结晶过程变得缓慢,形成了均匀的钙钛矿薄膜。其中中间产物的分解使添加剂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 还原并通过升华现象消失。

图 2 为添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 前后 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 钙钛矿薄膜的 XRD 谱图。由图可知,添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 前后制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 钙钛矿薄膜的 XRD 谱图基本相同,衍射峰的位置分别在 $2\theta = 14.4^\circ$ (100)、 20.4° (110)、 24.8° (111)、 28.9° (200)、 32.6° (210)、 35.5° (112)、 41.2° (220) 和 43.8° (300),与文献报道相符合^[14-15],表明薄膜的成分为钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$,谱图中也未发现 Cl 元素的存在,这说明添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 对形成的钙钛矿薄膜成分没有影响。从 XRD 谱图中可看出钙钛矿薄膜在 $2\theta = 14.4^\circ$ 、 28.9° 处衍射峰增强,表明钙钛矿薄膜的结晶特性增强。

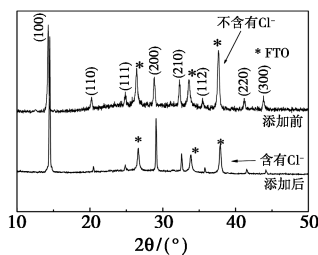


图 2 添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 前后的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$

钙钛矿薄膜的 XRD 谱图

(其中,*代表 FTO 的衍射峰)

图 3 为添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 前后的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 钙钛矿薄膜的紫外-可见光吸收谱图。由图可知,薄膜的吸收边均在 700nm 处,与文献[16]报道相一致。晶体的禁带宽度 E_g 与本征吸收波长阈值 λ_g 之间满足式(1)的关系:

$$E_g = 1240/\lambda_g \quad (1)$$

由公式(1)得出,两种条件下制备的钙钛矿的禁带宽度均为 1.77eV,这表明在前驱液中添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 没有改变钙钛矿的禁带宽度,有利于其在晶硅叠层太阳能电池中的应用。由图还可知,通过在前驱液中添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$,使得钙钛矿薄膜本征吸收在 700nm 波长以下明显增强。

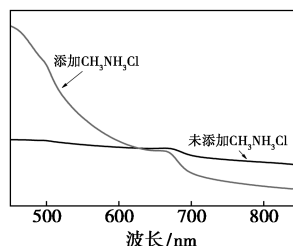


图 3 添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 前后的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 钙钛矿薄膜的紫外-可见光吸收谱图

2.2 退火温度对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 钙钛矿薄膜结构及性能的影响

由上述分析可知, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 的添加改变了钙钛矿薄膜的形貌和结晶性,增强了钙钛矿薄膜的光吸收特性。退火是钙钛矿成膜结晶的最后一个阶段,退火温度直接影响了薄膜的表面形貌和结晶性。本课题组经过多次研究,在退火时间为 35min 下,探究了退火温度对添加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 钙钛矿薄膜的表面形貌、结晶性和吸收性能的影响。

图 4 为不同退火温度下的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 的 SEM 图。由图可知,当退火温度为 80°C 时,钙钛矿薄膜不连续,对基底的覆盖较低。当温度达到 100°C 时,薄膜的形貌发生明显的变化,钙钛矿薄膜的覆盖率提高了,连续性明显增强。随着温度继续升高,钙钛矿薄膜之间的孔洞数量增加,孔洞尺寸增加,当退火温度升高到 140°C 时,薄膜不再形成连续结构,而是呈现出连续的团簇状,这是由于随着退火温度的升高,加快了有机溶剂的挥发,导致过快的结晶过程,使得制备的薄膜不连续。利用图像分析软件 ImageJ 处理 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 的 SEM 图可得出不同退火温度对钙钛矿薄膜的覆盖率影响情况,如图 5 所示。由图可知,退火温度为 100°C 时钙钛

矿薄膜的覆盖率达到最大,能够形成连续致密的薄膜。

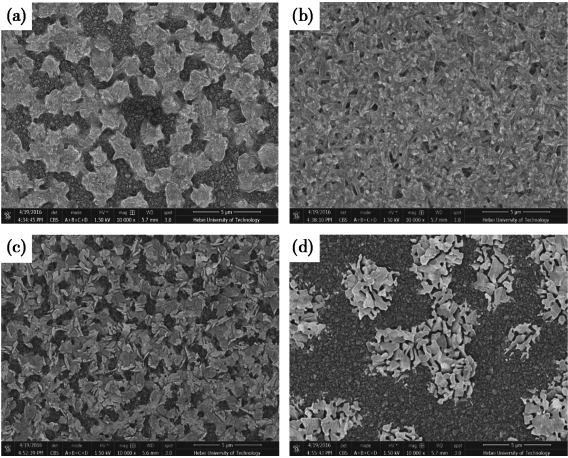


图 4 不同退火温度下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 薄膜的 SEM 图
[(a)80℃;(b)100℃;(c)120℃;(d)140℃]

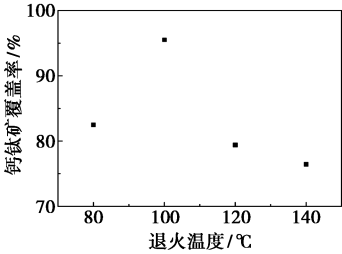


图 5 不同退火温度下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 薄膜的覆盖率变化图

图 6 为不同退火温度下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 钙钛矿薄膜的 XRD 谱图。由图可知, $2\theta=28.9^\circ$ 处出现了明显的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 薄膜衍射峰,说明它是一个立方相结构钙钛矿薄膜^[5],主要衍射峰位置分别在 $2\theta=14.4^\circ$ (100)、 28.9° (200)、 32.6° (210)、 41.2° (220)和 43.8° (300),与文献报道^[14-15]相符合。

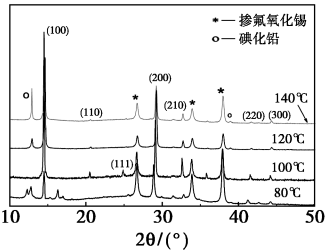


图 6 不同退火温度下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 薄膜的 XRD 谱图

由谢乐公式(式 2)可计算出钙钛矿薄膜的晶粒尺寸大小。

$$D = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos\theta}$$

(2)

式中, K 为 Scherrer 常数, 0.89; D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度, nm; B 为实测样品衍射峰半高宽度(FWHM), ($^\circ$); θ 为衍射角, ($^\circ$); λ 为 X 射线波长, nm。

表 1 为不同退火温度下测得的钙钛矿薄膜 (200)取向衍射峰的半高宽(FWHM)和晶粒尺寸随退火温度变化的关系。

表 1 钙钛矿薄膜的 FWHM 和晶粒尺寸与退火温度的关系				
退火温度/ $^\circ\text{C}$	80	100	120	140
半高宽度/ $^\circ$	0.211	0.113	0.153	0.157
晶粒尺寸/nm	38.45	71.82	53.05	51.71

由图 6 可知,退火温度过低时,除了出现钙钛矿材料本身的衍射峰外,还出现了 PbI_2 的峰(12.8°),说明 PbI_2 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 未能完全转换成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 钙钛矿。在 14.4° 钙钛矿的 (100)主特征峰是很弱的,说明温度低时,钙钛矿转化不完全,钙钛矿薄膜的结晶性变差。由表 1 也可以看出,随着退火温度升高,晶粒尺寸先增大后减小。在退火温度为 100°C 时,FWHM 最小,晶粒尺寸达到最大,为 71.82nm,衍射峰很强,无其他杂相,说明此时薄膜生长特性最好,而当退火温度为 120°C 时, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 受热开始分解,出现了 PbI_2 相,即对应的晶体的衍射角为 12.8° 。

当热退火温度升为 140°C 时,相对应于分解的 PbI_2 晶体的衍射峰在 12.8° 处明显增强,说明钙钛矿分解比较严重。在 28.9° 处钙钛矿的衍射峰强度减弱,半高宽增大,也说明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 晶体结晶度变差。同时在不同的退火温度样品中未发现 Cl 元素的存在,认为反应过程中产生的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 通过升华现象而消失。

为了研究退火温度对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 钙钛矿薄膜吸光性能的影响,测得了经不同退火温度退火的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 薄膜样品的紫外-可见光吸收谱,结果如图 7 所示。由图可知,退火温度在 $80\sim$

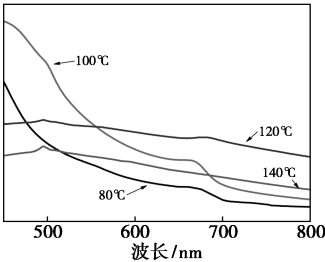


图 7 不同退火温度下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 薄膜的紫外-可见光吸收谱图

120℃的 CH₃NH₃PbI₂Br 钙钛矿薄膜有着同样的吸收边,均在 700nm 处,这说明退火温度不影响禁带宽度。

由图还可知,退火温度为 100℃时,薄膜的光吸收最强。随着退火温度的进一步增加,薄膜的光吸收明显下降。当退火温度达到 120℃时,光谱在 700nm 处的台阶不是很明显,说明钙钛矿结构含量过少,而且还在 525nm 处出现了 PbI₂ 的吸收特征峰,说明 CH₃NH₃PbI₂Br 钙钛矿薄膜开始分解。而当退火温度达到 140℃时,钙钛矿薄膜的标准特征吸收峰不再出现,只出现了 PbI₂ 的吸收峰,说明薄膜中钙钛矿结构含量更少。

3 结论

在大气环境下采用溶液一步法制备了 CH₃NH₃PbI₂Br 钙钛矿薄膜。采用传统的前驱溶液(CH₃NH₃Br、PbI₂ 的 DMF 前驱溶液)制备钙钛矿薄膜,形成了覆盖率低、光吸收性差且不连续的 CH₃NH₃PbI₂Br 钙钛矿薄膜。在前驱液中添加 CH₃NH₃Cl,形成与 Cl 有关的中间产物,减慢了钙钛矿薄膜的结晶速率,形成了连续的 CH₃NH₃PbI₂Br 钙钛矿薄膜,并增强了薄膜的光吸收特性。XRD 结果表明,添加剂 CH₃NH₃Cl 对形成的钙钛矿薄膜成分没有影响。退火温度明显影响钙钛矿薄膜的特性。退火温度为 100℃时,薄膜结晶特性、连续性和光吸收特性较好。制备的 CH₃NH₃PbI₂Br 钙钛矿的光学带隙约为 1.77eV,有利于其在叠层电池中的应用,同时证明了退火温度不影响其光学带隙的变化。

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiencies chart [OL]. (2015-02-01) [2016-03-13]. <http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency-chart.jpg>.
- [3] Snaith H J. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(21): 3623-3630.
- [4] Etgar L, Gao P, Xue Z, et al. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(42): 17396-17399.
- [5] Noh J H, Im S H, Heo J 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] 张丹霁, 郑灵灵, 马英壮, 等. 影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨[J]. *物理学报*, 2015, 64(3): 038803-1-038803-7.
- [7] Meillaud F, Shah A, Droz C, et al. Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90(18): 2952-2959.
- [8] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(15): 9019-9038.
- [9] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341-344.
- [10] Kim H B, Choi H, Jeong J, et al. Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(12): 6679-6683.
- [11] 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.
- [12] Heo J H, Im S H, Noh J H, et al. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(6): 486-491.
- [13] Collins T J. ImageJ for microscopy[J]. *Biotechniques*, 2007, 43(1): 25-30.
- [14] Zhang M, Lyu M, Yu H, et al. Stable and low-cost mesoscopic CH₃NH₃PbI₂Br perovskite solar cells by using a thin poly(3-hexylthiophene) layer as a hole transporter[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(1): 434-439.
- [15] Cao K, Cui J, Zhang H, et al. Efficient mesoscopic perovskite solar cells based on the CH₃NH₃PbI₂Br light absorber[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9116-9122.
- [16] Qiu J, Qiu Y, Yan K, et al. All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO₂ nanowire arrays[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8): 3245-3248.

收稿日期: 2016-10-17