

文章编号: 1000-7032(2019)04-0491-06

# 基于带隙可调的 $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$ 钙钛矿电池

魏清渤, 归阿敏, 高静楠, 周盼, 付峰\*

(延安大学化学与化工学院 陕西省化学反应工程重点实验室, 陕西 延安 716000)

**摘要:** 采用一步溶液法制备了  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  钙钛矿太阳电池, 研究了  $\text{MABr}$  掺杂含量变化对薄膜形貌及光电性能的影响。研究表明, 在  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  体系中, 随着  $\text{MABr}$  含量的增加, 钙钛矿层晶粒尺寸明显增大; 紫外-可见吸收光谱和稳态荧光测试表明峰位发生蓝移; 构筑的  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  电池器件的开路电压  $V_{oc} = 1.02$  V, 光电转换效率 PCE 为 12.68%。

**关键词:** 有机/无机杂化; 钙钛矿; 形貌; 电池

中图分类号: O472

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20194004.0491

## $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$ Perovskite Solar Cells Based on Adjustable Band Gap

WEI Qing-bo, GUI A-min, GAO Jing-nan, ZHOU Pan, FU Feng\*

(Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering of Shaanxi Province,

College of Chemistry &amp; Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

\* Corresponding Author, E-mail: yadxfufeng@126.com

**Abstract:** The  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  perovskite solar cell was deposited in one-step solution approach. This study focuses on the influence of  $\text{MABr}$  on the morphology, optical absorption and photovoltaic performances. The results show that the surface of the deposited  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  became rougher and the grain sizes larger with the  $\text{MABr}$  concentration increasing. UV-Vis-NIR spectra and photoluminescence peak of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  film blue shifted with increasing of the  $\text{MABr}$  concentration. The  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  solar cells exhibit open circuit voltage of 1.02 V with power conversion efficiency of 12.68%.

**Key words:** organic-inorganic hybrid; perovskite; morphology; solar cell

## 1 引 言

近年来,新型钙钛矿电池研究受到了学者们的广泛关注,有机-无机杂化的钙钛矿( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ,  $X = \text{I}, \text{Br}$  和  $\text{Cl}$ )吸光材料具有独特的光电学特性,使其成为最具研究前景的光伏材料之一<sup>[1-6]</sup>。

自2009年首次报道以来,电池效率从3.8%发展到目前已认证的23.3%<sup>[7-14]</sup>,经过短短几年时间的发展,已经超过了长期发展的单结非晶硅电池、染料敏化电池、有机太阳电池和量子点电池等。 $\text{MAPbI}_3$ 钙钛矿薄膜的吸收边位置为780 nm,禁带宽度为1.59 eV, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料在可见光谱

收稿日期: 2018-06-08; 修订日期: 2018-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(21663030, 21766039); 陕西省科技统筹创新工程项目(2017TSCL-N-7-3); 陕西省教育厅基金(15JS120); 延安大学博士科研启动基金(YDBK2017-14); 延安大学自然科学基金(YDQ2018-15)资助项目  
Support by National Natural Science Foundation of China(21663030, 21766039); Science and Technology Coordination Innovation Project of Shaanxi Province(2017TSCL-N-7-3); Key Laboratory of Education Department of Shaanxi Province(15JS120); Doctoral Research Initial Funding from Yan'an University(YDBK2017-14); Natural Science Foundation of Yan'an University(YDQ2018-15)

区有较宽、较强的吸收,具有激子束缚能小、载流子寿命长、迁移率高、扩散距离长等突出优点,是非常理想的太阳电池的光活性材料<sup>[15-16]</sup>。

目前,已经报道了许多关于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  钙钛矿电池的研究,以及掺杂少量 Br 离子对电池性能的影响。研究发现高效钙钛矿电池的吸收层都包含 Br 元素,这主要是由于以下两个方面的原因:一方面, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  钙钛矿带隙为 2.3 eV,通过掺杂部分溴元素可以增加更多的高能光子吸收,从而将带隙调节到一个较高的值,并可以提高开路电压<sup>[17-19]</sup>。另一方面,由于 Br 半径比 I 小,晶格常数下降,钙钛矿晶体结构从扭曲的三维结构变为立方体结构,堆积的钙钛矿更加紧密,因此,引入  $\text{Br}^-$  离子以后,不仅能提高电池的开路电压,还可以提高钙钛矿对湿度的稳定性<sup>[20-21]</sup>。

本文构筑了传统 p-i-n 结构钙钛矿太阳能电池。采用溶液旋转技术制备了钙钛矿薄膜,考察了不同含量 MABr 对钙钛矿薄膜结晶性、形貌、光学性能以及电池器件性能的影响。采用二氧化钛作为电子传输层,spiro-OMeTAD 作为空穴传输层,通过调节钙钛矿中 MABr 的含量,展示了带隙可调的钙钛矿太阳能电池。

## 2 实 验

### 2.1 实验试剂

氢碘酸(45%)、氢溴酸(40%)和甲胺溶液(40%)(购于天津科密欧有限责任公司), $\text{PbI}_2$ (购于 Aldrich 化学试剂公司),空穴传输材料(HTM)2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(sp Spiro-OMeTAD),22.5  $\mu\text{L}$  bis(tri-uoromethane) sulfonimide 锂盐(LiTFSI,99.95%),乙腈(520  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),36  $\mu\text{L}$  4-tert-butylpyridine(96%),1 mL 溶剂氯苯(99.8%),FTO 导电玻璃(NSG,日本)。

### 2.2 仪器测试表征

DX-2700 型 X 射线粉末衍射仪 XRD,丹东公司,研究薄膜的结晶性变化规律;日本 FEI 公司 Quanta 200 扫描电子显微镜及德国布鲁克公司 Multimode 8 原子力扫描电镜对薄膜形貌和粗糙度进行测试;采用日本岛津 UV-2550 型紫外-可见光谱仪对薄膜进行光学性能测试;采用 Almega 显微共聚焦拉曼光谱仪测试稳态荧光,研究薄膜电子-空穴的复合几率,激发光源为  $\text{Ar}^+$ ,激发波长

为 532 nm;太阳光模拟器,入射光强度 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ (AM1.5),控制光线照射面积为 0.50  $\text{cm}^2$ ,研究电池器件的性能参数。

### 2.3 MAI 和 MABr 的合成

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI)的合成:25 mL 氢碘酸和 20 mL 甲胺溶液在冰浴中搅拌充分反应 2 h,在 60  $^\circ\text{C}$  将所得溶液蒸发,得到淡黄色的粗产物,然后用乙醚重结晶三次。最后将所得到的白色产物  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  在真空干燥箱中 60  $^\circ\text{C}$  干燥 24 h 备用。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ (MABr)的合成方法与碘甲胺的合成方法相同。

### 2.4 $\text{TiO}_2$ 薄膜的制备

FTO 玻璃在去离子水、丙酮和乙醇中超声波清洗, $\text{N}_2$  气吹干备用。在冰水浴中配置浓度为 0.1 mol/L 的  $\text{TiCl}_4$  溶液,用胶带保护电极,将 FTO 导电玻璃浸泡在该溶液中,在 70  $^\circ\text{C}$  下沉积 60 min,使用蒸馏水洗涤数次,然后氮气吹干,在 200  $^\circ\text{C}$  下退火 1 h。通过制备表面均匀且致密的二氧化钛电子传输层,可以有效地抑制电荷复合,提高电荷传输,进而提高钙钛矿太阳能电池的开路电压和填充因子。

### 2.5 $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$ 电池器件的构筑

前驱液的配置:在  $\gamma$ -丁内酯溶液中,加入一定量比例 MAI:MABr 混合物,和碘化铅的量比为 1:1,加热搅拌至完全溶解,然后过滤备用。旋涂之前, $\text{TiO}_2$  薄膜在氧等离子体环境中处理 10 min。在  $\text{N}_2$  保护环境下,在手套箱中以 4 000  $\text{r}/\text{min}$ 、30 s 工艺条件,在二氧化钛表面旋涂前驱液,在旋涂前驱液过程中滴加一定量的氯苯,然后加热至 100  $^\circ\text{C}$  退火 15 min,使前驱体溶液完全转化为钙钛矿薄膜。在钙钛矿薄膜表面旋涂空穴传输层,采用 5 000  $\text{r}/\text{min}$ 、30 s 工艺条件。金属电极使用 DM-450A 型真空镀膜机,在  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa 的真空度下蒸镀 80 nm Au 电极,电池的有效面积为 0.09  $\text{cm}^2$ ,最后测试钙钛矿电池性能。

## 3 结果与讨论

图 1 为不同比例 MABr: MAI 对钙钛矿薄膜形貌的影响,100  $^\circ\text{C}$  退火 10 min 制备钙钛矿薄膜,薄膜呈现棕黑色,当前驱液中全部加入 MABr 时,薄膜为暗红色。图 1(a)为  $\text{MAPbI}_3$  薄膜表面形貌,晶粒尺寸小,晶粒紧密堆积;图 1(b)~(e)为随着加入 MABr 含量增加,钙钛矿晶粒尺寸明显增大,但是晶粒尺寸大小不均匀,加入 MABr 后可以

有效地提高钙钛矿薄膜的晶粒尺寸和结晶性。图 1(d) 为  $\text{MABr}:\text{MAI}=2:1$  时, 钙钛矿薄膜表面出现大量的孔洞结构, 一方面导致薄膜的覆盖度减小; 另一方面, 空穴传输层和电子传输层直接接触, 导致电池器件相关参数降低。图 1(e) 为  $\text{MABr}:\text{MAI}=1:0$  时, 钙钛矿薄膜晶粒尺寸增大, 但是薄膜的覆盖度明显下降, 导致器件短路电流减小, 电池效率降低。图 1(f) 为  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  电池截面图, 从图中可以看出二氧化钛电子传输层厚度约

为 50 nm 左右, 钙钛矿光活性层厚度约为 550 nm, 图中可以观察到二氧化钛与钙钛矿界面层之间没有紧密接触, 出现空隙结构, 因此不利于电子的传输, 空穴传输层的厚度约为 200 nm, Au 电极厚度约为 80 nm。图 2 为不同比例钙钛矿薄膜的原子力图,  $\text{MAPbI}_3$  的粗糙度为 9.15 nm, 随着  $\text{MABr}$  含量增加, 一系列钙钛矿薄膜粗糙度分别为 16.0, 13.0, 12.3, 11.1 nm, 测试发现薄膜的粗糙度没有明显变化。

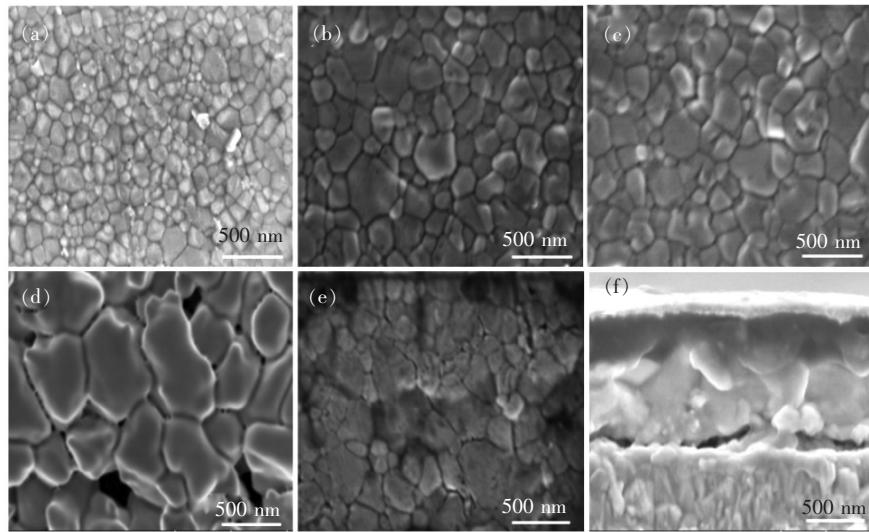


图 1  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  薄膜表面形貌图。(a) ~ (e) 分别为不同比例  $\text{MABr}:\text{MAI}(0:1, 1:2, 1:1, 2:1, 1:0)$ 。

Fig. 1 Surface SEM images of  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  film. (a) - (e) Different mass ratios of  $\text{MABr}$  to  $\text{MAI}(0:1, 1:2, 1:1, 2:1$  and  $1:0)$ .

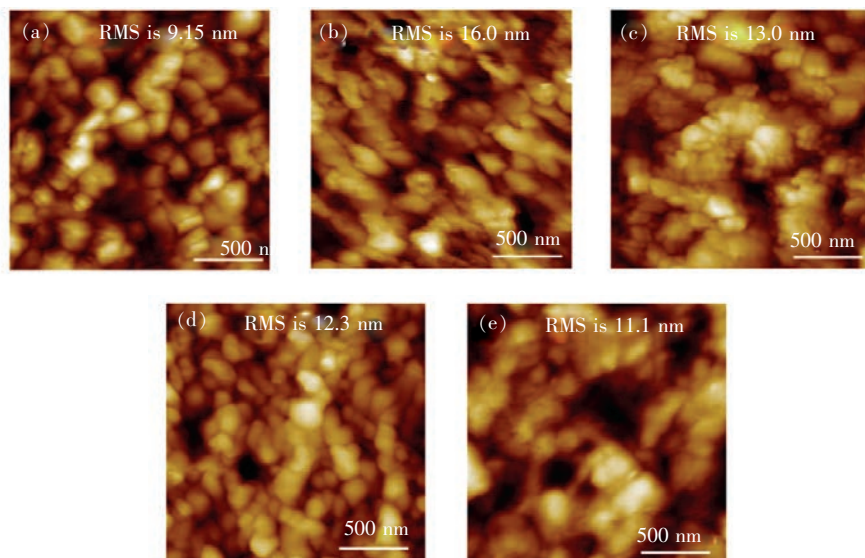


图 2  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  薄膜表面形貌图。(a) ~ (e) 分别为不同比例  $0:1, 1:2, 1:1, 2:1, 1:0$ 。

Fig. 2 Surface SEM images of  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  film. (a) - (e) Different mass ratios of  $\text{MABr}$  to  $\text{MAI}(0:1, 1:2, 1:1, 2:1$  and  $1:0)$ .

图 3 为一系列  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  薄膜的 X 射线衍射图谱。通过  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  薄膜的 XRD 测试分析可以看出,随着薄膜中 MABr 含量的增加,钙钛矿薄膜结晶性有明显的提高,图谱中未出现明显的  $\text{PbI}_2$  衍射峰,说明碘化铅完全反应。图谱中在  $2\theta$  为  $14.2^\circ$ 、 $28.3^\circ$ 、 $32.1^\circ$  和  $43.3^\circ$  出现 5 个主要衍射峰,分别对应于立方晶型钙钛矿的 (110)、(220)、(310) 和 (330) 晶面,钙钛矿晶体结构与相关文献报道一致<sup>[22]</sup>。由于 Br 元素的引入, X 射线衍射显示晶格参数发生变化, Br 原子会使晶胞参数变小晶体面间距变小,主要衍射峰 (110) 晶面向着更大角度发生偏移,由于较大的  $\text{I}^-$  阴离子被具有较小离子半径的  $\text{Br}^-$  替代,从而可以促进薄膜的结晶。由于溴离子半径小,导致晶格常数下降。

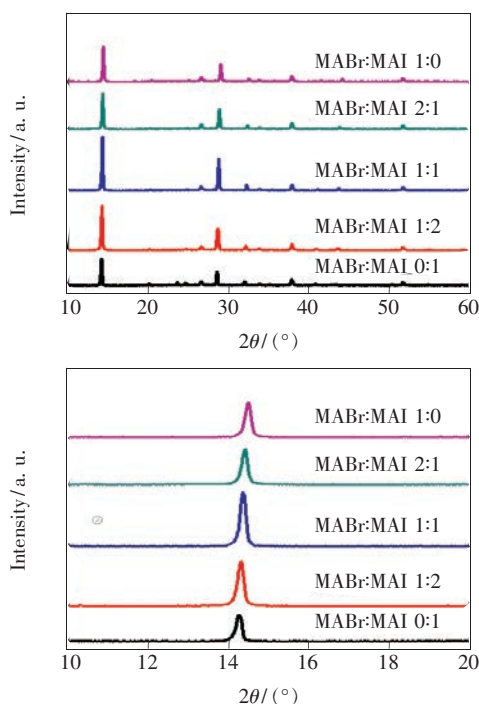


图 3  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  钙钛矿薄膜的 XRD 衍射谱  
Fig. 3 XRD patterns of the  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  perovskite films

图 4 为系列  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  薄膜的紫外-可见吸收光谱。从图 4 中可以看出,随着 MABr 含量的增加,  $\text{MAPbI}_3$  薄膜的吸收边在 780 nm, 当全部加入 MABr 时,薄膜的吸收边蓝移至 700 nm, 钙钛矿薄膜的光学吸收范围缩小 80 nm, 因此能量带隙发生一定变化,带隙分别为 1.58, 1.64, 1.67, 1.70, 1.76 eV。钙钛矿光学吸收范围的缩小,导致产生的载流子的浓度随之减小,短路电流明显

降低,光电转化性能大幅降低,对构筑电池进行测试也证实了该实验结果。

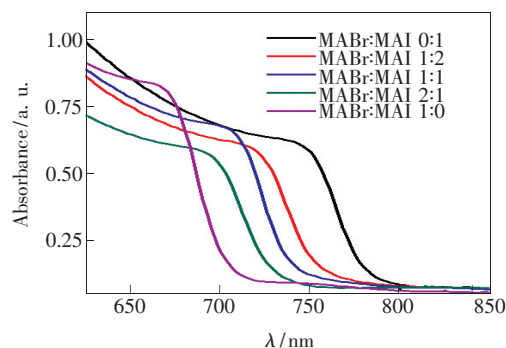


图 4  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  薄膜的紫外-可见吸收光谱  
Fig. 4 UV-Vis-NIR spectra of  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  films

图 5 为在普通玻璃衬底表面沉积  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  钙钛矿薄膜的稳态荧光光谱,测试采用的激发光波长为 532 nm。从图中可以发现  $\text{MAPbI}_3$  薄膜发光峰位于 768 nm, 与文献[23-26]中报道的位置一致。随着 MABr 含量的增加,不同薄膜发光峰的位置发生了蓝移(768, 751, 747, 739, 695 nm)。在玻璃基底表面沉积的钙钛矿薄膜发光,说明在激光照射下产生的电子-空穴主要通过辐射跃迁的方式复合;同时也说明 Br 元素取代了 I 的位置导致吸收光谱和稳态荧光光谱的位置发生一定的变化。因此,可以通过控制溴的含量来调节带隙。

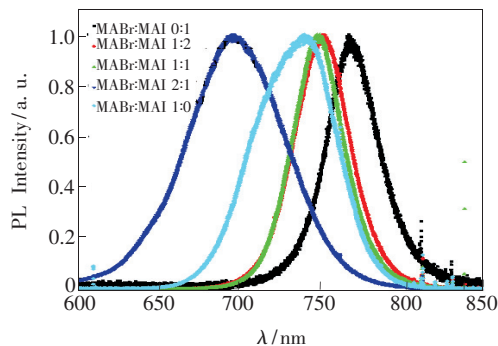


图 5  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  薄膜的荧光光谱  
Fig. 5 Photoluminescence spectra of perovskite films: glass/  
 $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$ .

电池效率的测试主要使用模拟太阳光照射 (AM 1.5 G,  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 测试钙钛矿电池性能,使用标准 Si 电池进行校准。图 6 为  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  电池的  $J$ - $V$  曲线。  $\text{MAPbI}_3$  电池的短路电流 ( $J_{sc}$ ) 为  $21.33 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 开路电压 ( $V_{oc}$ ) 为 1.00 V, 填充因子为 68%, 最终获得电池转换效率为 14.50%。随着 MABr 含量增加, 电池的开路

电压变化不大,短路电流和转换效率明显降低;当加入的全部为 MABr 时,构筑的 MAPbI<sub>(3-x)</sub>Br<sub>x</sub> 钙钛矿电池的开路电压明显增大至 1.24 eV,短路电流和填充因子分别为 3.53 mA/cm<sup>2</sup> 和 71%,获得了 3.11% 的光电转换效率。MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿带隙 2.3 eV,通过与溴掺杂可以调节带隙,并产生一个相当高的开路电压。MAPbI<sub>(3-x)</sub>Br<sub>x</sub> 电池的转换效率低,主要影响因素是钙钛矿薄膜光学吸收范围缩小,光生载流子浓度降低,因此短路电流会明显降低,进而影响电池的光电转化效率。此外,MAPbI<sub>(3-x)</sub>Br<sub>x</sub> 吸收层中的缺陷态密度对电池器件效率影响非常大,随着 MABr 含量的增加可能引起缺陷态密度增加,造成电池器件的电子-

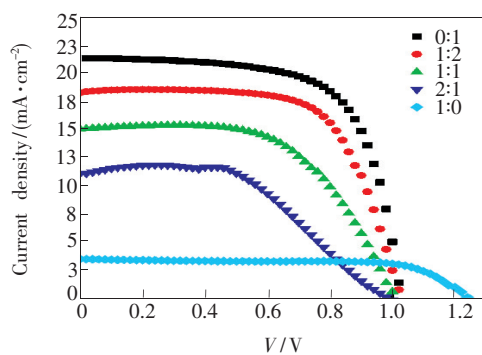


图6 MAPbI<sub>(3-x)</sub>Br<sub>x</sub> 电池的 J-V 曲线

Fig.6 J-V curves of MAPbI<sub>(3-x)</sub>Br<sub>x</sub> solar cells

表1 最高的太阳能电池性能参数

Tab.1 The best solar cell performance parameters

| Sample<br>(MABr: MAI) | V <sub>oc</sub> /<br>mV | J <sub>sc</sub> /<br>(mA · cm <sup>-2</sup> ) | FF   | PCE/<br>% |
|-----------------------|-------------------------|---|------|-----------|
| 0:1                   | 1.00                    | 21.33   | 0.68 | 14.50     |
| 1:2                   | 1.02                    | 18.29   | 0.68 | 12.68     |
| 1:1                   | 1.02                    | 15.08   | 0.58 | 8.92      |
| 2:1                   | 1.00                    | 11.34   | 0.50 | 5.67      |
| 1:0                   | 1.24                    | 3.53  | 0.71 | 3.11      |

空穴复合程度增大,导致有效的载流子浓度降低,因此,电池器件短路电流降低<sup>[27-28]</sup>。

## 4 结 论

本文采用溶液法制备了 MAPbI<sub>(3-x)</sub>Br<sub>x</sub> 钙钛矿薄膜。在 MAPbI<sub>(3-x)</sub>Br<sub>x</sub> 体系中,通过调节 MAI 和 MABr 的比例,对钙钛矿光活性层形貌进行了研究。随着 MABr 含量的增加,钙钛矿层的晶粒尺寸增大。紫外-可见吸收光谱和稳态荧光测试表明峰位发生了一定程度的蓝移。构筑的 MAPbI<sub>(3-x)</sub>Br<sub>x</sub> 电池效率随着 MABr 含量增加,J<sub>sc</sub> 和 PEC 明显大幅降低,钙钛矿 V<sub>oc</sub> 增加至 1.24 V。因此,可通过控制溴的含量来调节带隙,对于制备电池及光电探测器具有重要的研究意义。

## 参 考 文 献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y S, *et al.*. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17):6050-6051.
- [2] IM J H, LEE C R, LEE J W, *et al.*. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10):4088-4093.
- [3] 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% [J]. *Sci. Rep.*, 2012, 2:591.
- [4] LEE 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.
- [5] BURSCCHKA J, PELLET N, MOON S J, *et al.*. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499:316-319.
- [6] 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.
- [7] YANG D, YANG R X, ZHANG J, *et al.*. High efficiency flexible perovskite solar cells using superior low temperature TiO<sub>2</sub> [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8(11):3208-3214.
- [8] YANG Z, CAI B, ZHOU B, *et al.*. An up-scalable approach to CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> compact films for high-performance perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2015, 15:670-678.
- [9] LIU M Z, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501(7467):395-398.

- [10] GONZALEZ-PEDRO V, JUAREZ-PEREZ E J, ARSYAD W S, *et al.*. General working principles of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  perovskite solar cells [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(2): 888-893.
- [11] LIU D Y, KELLY T L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques [J]. *Nat. Photon.*, 2014, 8(2): 133-138.
- [12] WOJCIECHOWSKI K, SALIBA M, LEIJTENS T, *et al.*. Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(3): 1142-1147.
- [13] ZHOU H P, CHEN Q, LI G, *et al.*. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345(6196): 542-546.
- [14] ZI W, JIN Z, LIU S, *et al.*. Flexible perovskite solar cells based on green, continuous roll-to-roll printing technology [J]. *J. Energy Chem.*, 2018, 27(4): 971-989.
- [15] LIU Y C, YANG Z, CUI D, *et al.*. Two-inch-sized perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) crystals: growth and characterization [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(25): 5176-5183.
- [16] WEI Q, YANG Z, YANG D, *et al.*. The effect of transparent conductive oxide on the performance  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cell without electron/hole selective layers [J]. *Sol. Energy*, 2016, 135: 654-661.
- [17] GONZALEZ-CARRERO S, GALLAN R E, PÉREZ-PRIETO J. Maximizing the emissive properties of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  perovskite nanoparticles [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(17): 9187-9193.
- [18] KIM H B, IM I, YOON Y, *et al.*. Enhancement of photovoltaic properties of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  heterojunction solar cells by modifying mesoporous  $\text{TiO}_2$  surfaces with carboxyl groups [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(17): 9264-9270.
- [19] KIM Y H, CHO H, HEO J H, *et al.*. Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(7): 1248-1254.
- [20] LEWIS D J, O'BRIEN P. Ambient pressure aerosol-assisted chemical vapour deposition of  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ , an inorganic-organic perovskite important in photovoltaics [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(48): 6319-6321.
- [21] RYU S, NOH J H, JEON N J, *et al.*. Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(8): 2614-2618.
- [22] CHEN Q, ZHOU H P, FANG Y H, *et al.*. The optoelectronic role of chlorine in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (Cl)-based perovskite solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 7269.
- [23] XIE Y, SHAO F, WANG Y M, *et al.*. Enhanced performance of perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  solar cell by using  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  as additive in sequential deposition [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(23): 12937-12942.
- [24] SHI J J, LUO Y H, WEI H Y, *et al.*. Modified two-step deposition method for high-efficiency  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  heterojunction solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(12): 9711-9718.
- [25] LIU D Y, YANG J L, KELLY T L. Compact layer free perovskite solar cells with 13.5% efficiency [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 17116-17122.
- [26] SUN S Y, SALIM T, MATHEWS N, *et al.*. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(1): 399-407.
- [27] REN X, YANG D, YANG Z, *et al.*. Solution-processed Nb:  $\text{SnO}_2$  electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(3): 2421-2429.
- [28] YANG D, YANG R X, WANG K, *et al.*. High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed  $\text{SnO}_2$  [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 3239.



魏清渤(1981 -),男,陕西渭南人,博士,副教授,2017年于陕西师范大学获得博士学位,主要从事清洁能源材料的研究。

E-mail: qbwei2011@126.com



付峰(1970 -),男,陕西府谷人,博士,教授,2010年于陕西师范大学获得博士学位,主要从事能源催化材料的研究。

E-mail: yadxfufeng@126.com