

# Investigation on Preparation of Perovskite Layer and Electron-Transport Materials for Perovskite Solar Cells

Tianguo Deng<sup>1,2</sup>, Yun Gao<sup>2\*</sup>, Xiaohong Xia<sup>2</sup>, Zhongbin Huang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Physics and Electric Technology, Hubei University, Wuhan Hubei

<sup>2</sup>Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Email: [gaoyun@hubu.edu.cn](mailto:gaoyun@hubu.edu.cn)

Received: Apr. 23<sup>rd</sup>, 2015; accepted: May 4<sup>th</sup>, 2015; published: May 11<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## Abstract

In organic-inorganic hybrid halogen perovskite solar cell, the electron transport material and its interface with absorption layer play an important role on the photoelectrical conversion efficiency. The mesoscopic structures of the electron-transport layer will directly influence the growth of perovskite layer, whose microstructures are crucial for the stability and life-span of solar cells. In this work, the layer of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays grown by hydrothermal method was used as the electron transport material, and a compact TiO<sub>2</sub> thin film deposited on FTO substrate by magnetron sputtering as the blocking layer. It was found that the compact TiO<sub>2</sub> layer can effectively inhibit the recombination of electron-hole pairs at interface. The perovskite layers were prepared via one-step or two-step chemical solution deposition. The quality of the two-step prepared perovskite layer is much better than the one-step one, and the corresponding short-circuit current and efficiency are greatly enhanced for the former.

## Keywords

Perovskite Solar Cells, Electron Transfer Material, Hydrothermal Method

# 钙钛矿太阳能电池中钙钛矿层及电子传输材料的制备研究

邓天郭<sup>1,2</sup>, 高云<sup>2\*</sup>, 夏晓红<sup>2</sup>, 黄忠兵<sup>1</sup>

\*通讯作者。

<sup>1</sup>湖北大学物理与电子科学学院, 湖北 武汉

<sup>2</sup>湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

Email: [\\*gaoyun@hubu.edu.cn](mailto:gaoyun@hubu.edu.cn)

收稿日期: 2015年4月23日; 录用日期: 2015年5月4日; 发布日期: 2015年5月11日

## 摘要

在有机无机杂化的卤素钙钛矿电池中, 电子传输材料及其与吸收层之间的界面对提高光电转化效率起着重要作用。电子传输层的介观结构直接影响钙钛矿层的生长情况, 而钙钛矿层的微结构决定了电池的稳定性和寿命。本文采用水热法制备TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列薄膜作为电子传输材料, 通过磁控溅射法在阵列薄膜与FTO衬底间插入致密TiO<sub>2</sub>阻挡层。研究结果发现TiO<sub>2</sub>阻挡层能够有效抑制电子空穴对在界面的复合, 从而提高了开路电压。采用一步和两步化学溶液法制备了CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>钙钛矿层, 发现两步法制备的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>晶体质量明显提高, 有效增加了电池的短路电流, 其光电转换效率比一步法提高了一倍。

## 关键词

钙钛矿太阳能电池, 电子传输材料, 水热法

## 1. 引言

随着社会的高速发展, 人们对于能源的需求迅速增加, 面对化石能源的日渐枯竭以及其在使用中对环境的污染, 引发了人们对可持续能源的迫切需求。太阳能电池作为一种可持续利用的清洁能源, 已经在全世界范围得到广泛关注。如何充分利用太阳能, 已成为世界各国科学家关注的焦点。目前研究和开发的太阳电池主要有无机半导体硅, 半导体化合物如砷化镓, 铜铟镓硒等, 以及TiO<sub>2</sub>/有机染料敏化和有机太阳能电池等。

有机-无机杂化钙钛矿[CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I)]在2009年第一次被Miyasaka等人应用于光伏领域, 其中应用CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>作为吸光层的电池达到了3.8%的光电转化效率[1]。2012年, Grätzel研究组用固态有机空穴导体Spiro-OMeTAD代替液态电解质, 制备了基于CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>吸光层的固态立体结太阳能电池, 光电转换效率达到9.7% [2]。其后, 人们对钙钛矿太阳能电池的研究取得了一系列突破, 其光电转换效率于2013年达到15% [3], 在2014年其光电转换效率已达到19.3% [4]。随着钙钛矿太阳能电池效率纪录不断被刷新, 人们开始更加关注该电池的稳定性[5]、使用寿命[6]、大面积柔性器件的制备[8]等方面的研究。

在固态钙钛矿太阳能电池中最典型的吸收层是有机金属三卤化物AMX<sub>3</sub>, A一般为有机阳离子CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>及HN=CH(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>等, M为二价金属离子Pb<sup>2+</sup>或Sn<sup>2+</sup>等, X为Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>或I<sup>-</sup>等卤素离子。其晶体结构如图1所示, 其中M与X形成正八面体对称结构, M位于八面体的中心, 形成MX<sub>6</sub>的立方对称结构, A则分布在八面体组成的中心形成立方体, 从而形成三维的周期性结构[9]。目前, 制备CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的主要有一步旋涂法, 两步旋涂法, 共蒸法及旋涂共蒸法[1]-[5]。Michael M. Lee等采用一步旋涂法在介孔氧化钛上制备出钙钛矿层, 其光电转换效率达到7.6% [5], 但由于一步法旋涂工艺的限制, 无法精确控制钙钛矿层的厚度及形貌, 为了解决这一问题, Grätzel研究组采用两步旋涂法, 优化了钙钛矿层的结晶性能及表面形貌, 制备出效率达到15.0%的介观结构钙钛矿太阳能电池[3]。最典型的介观结构钙钛矿太阳能电池是以致密TiO<sub>2</sub>为电子传输材料, 介孔TiO<sub>2</sub>为框架, 在其表面生长CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>后, 旋涂p型

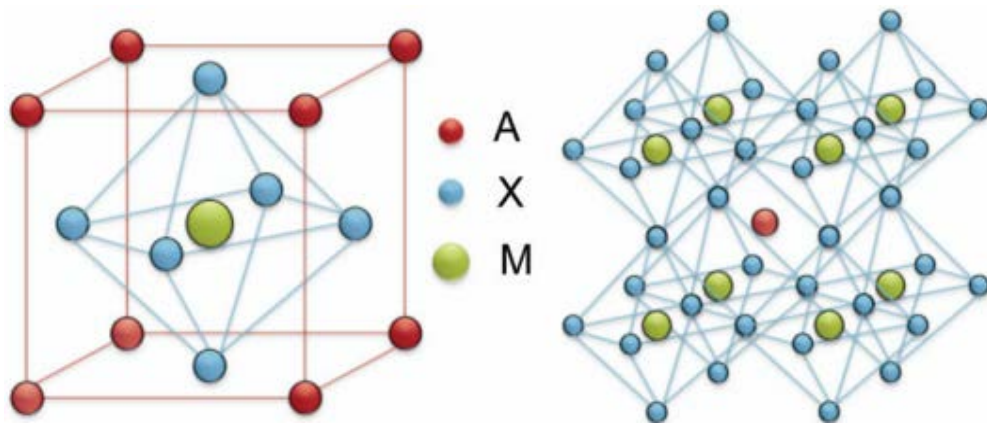


Figure 1. The crystal structure of perovskite materials

图 1. 钙钛矿材料的晶体结构[7]

半导体材料作为空穴传输层。同年，Liu 等采用共蒸法制备出高质量  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  钙钛矿膜，制备的平面异质结构钙钛矿太阳能电池效率达到 15.4% [10]。在已报道的高效率钙钛矿太阳能电池中，二氧化钛  $\text{TiO}_2$  是使用率最高的电子传输层材料，而且多采用旋涂法旋涂  $\text{TiO}_2$  浆体，需要后续退火处理，提高了成本，无法应用于其它衬底材料上[3]。目前该领域研究所关注的焦点有：1) 如何低温下( $<150^\circ\text{C}$ )制备  $\text{TiO}_2$  或其他电子传输层，以应用于柔性结构器件的生产。2) 尝试使用纳米结构材料或者复合材料来替代介孔  $\text{TiO}_2$  纳米结构框架或致密  $\text{TiO}_2$  电子传输层的研究。为了探索有无致密氧化钛层及钙钛矿层生长的最佳条件，本文中，我们以  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列薄膜为主要的电子传输层，利用水热法和磁控溅射法分别制备了不同纳米结构的 n 型  $\text{TiO}_2$  层并分别采用一步法，两步法制备出  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ，从材料结构与器件设计两方面对钙钛矿太阳能电池进行讨论。具体的电池结构图如图 2 所示。

## 2. 实验

### 2.1. $\text{TiO}_2$ 电子传输层的制备

FTO 导电玻璃分别用丙酮、乙醇和水各超声 10 min，吹干后备用。一部分用胶带保护作为底电极，另一部分作为衬底。利用磁控溅射法，在 FTO 衬底上溅射厚度约为 30 nm 的  $\text{TiO}_2$  层，然后分别将溅射有  $\text{TiO}_2$  致密层和未溅射  $\text{TiO}_2$  致密层的 FTO 玻璃表面朝下放入水热反应釜中，加入由 30 mL 浓盐酸，27 mL 去离子水，3 mL 无水乙醇和 1 mL 钛酸四丁酯混合配成的前驱体溶液，经  $150^\circ\text{C}$  水热反应 4 小时后取出，在表面得到厚度约为 500 nm 的  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列薄膜。

### 2.2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层和 P 型空穴传导层溶液的配制

一步法  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  溶液是将  $\text{PbI}_2$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  按照摩尔比例为 1:1 溶解在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 溶液中，在密封避光条件下  $75^\circ\text{C}$  搅拌 12 h。两步法溶液是按照文献[3]的方法合成 462 mg/ml 的  $\text{PbI}_2/\text{DMF}$  溶液和 10 mg/ml 的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ /异丙醇溶液。Spiro-OMeTAD 氯苯溶液的配比为 72.3 mg Spiro-OMeTAD，28.5  $\mu\text{L}$  4-叔丁基吡啶，18.5  $\mu\text{L}$  520 mg/mL LiTFSI 的乙腈溶液和 1 mL 氯苯，溶液在密封避光条件下  $75^\circ\text{C}$  搅拌 12 h 备用。

### 2.3. 电池器件的组装

在水热法制备的  $\text{TiO}_2$  纳米阵列薄膜上旋涂一步法  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  溶液，转速为 2000 r/min，时间 30 s，然后在手套箱中  $100^\circ\text{C}$  退火 30 min；两步法制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  层是在水热法制备的  $\text{TiO}_2$  纳米阵列薄膜上

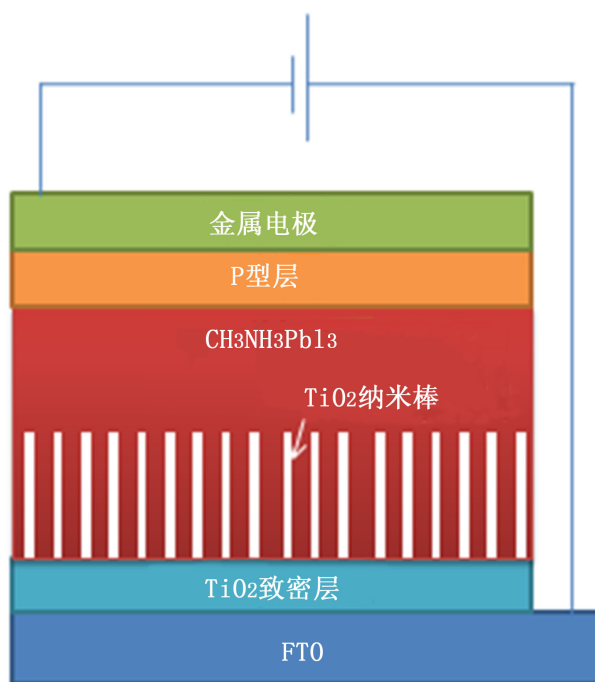


Figure 2. The structure of perovskite solar cell based on  $\text{TiO}_2$  nanorod

图 2. 基于  $\text{TiO}_2$  纳米棒的钙钛矿太阳能电池结构图

旋涂  $\text{PbI}_2$  溶液，转速为 2000 r/min，时间 30 s，然后在手套箱中 90℃退火 30 min，待基片冷却后，浸泡在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  的异丙醇溶液中 10 min，随后继续在手套箱中退火 30 min。待冷却后，旋涂上 Spiro-OMeTAD 的氯苯溶液，转速为 3000 r/min，时间 30 s，其制备过程如图 3 所示。

## 2.4. 性能测量

采用德国布鲁克公司的 D8 Discover X 射线衍射仪研究  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜的晶体结构；采用日本电子公司的场发射扫描电子显微镜(JEOL JSM7100F)研究薄膜的表面及截面形貌；采用日本岛津的紫外可见分光光度计研究薄膜的光吸收性质；采用自组装的光伏测试系统测量光伏器件的光电流 - 电压特性曲线，其中使用北京赛凡公司生产的 7IPX500 型号 500W 氙灯获得 AM1.5 模拟太阳光，使用吉时利半导体测试系统(Keithley 4200)进行光电流 - 电压特性曲线测试。

## 3. 实验结果及讨论

### 3.1. 晶体结构

水热法制备  $\text{TiO}_2$  纳米棒及一步法，两步法制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的 X 射线衍射图如图 4 所示。在图 4(a) 中可以看到，除了 FTO 相对应的衍射峰外，还有  $\text{TiO}_2$  对应的金红石相(101)，(111)等衍射峰出现，说明  $\text{TiO}_2$  薄膜在 FTO 表面已经生成。图 4(b)为一步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的衍射图谱，其中除了有  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  衍射峰外，还有明显的  $\text{PbI}_2$  (003) 的峰出现，这是由于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶解性能的限制所致， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  在 DMF 中溶解性能很差，导致无法与其中的  $\text{PbI}_2$  完全反应。图 4(c)为两步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的衍射图谱，其中只有  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  衍射峰出现，没有明显的  $\text{PbI}_2$  的峰，说明该两步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  是纯度较高的，通过 Scherrer 公式  $D = 0.89 \lambda / \beta \cos\theta$  [11] 我们可以算出两步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的晶粒大小为 42 nm。

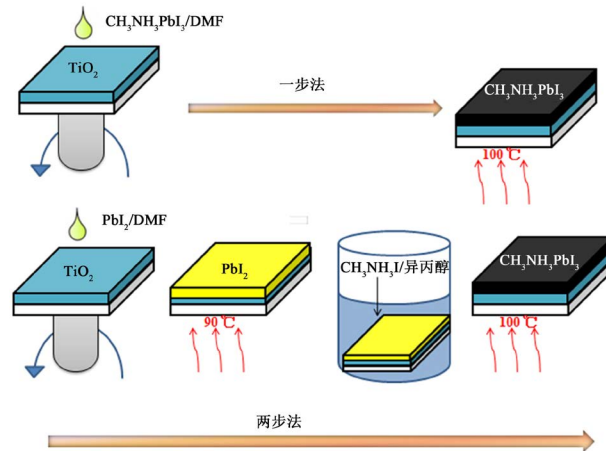


Figure 3. The schematic diagram of preparing  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  via one-step and two-step method

图 3. 一步法，两步法制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  过程示意图

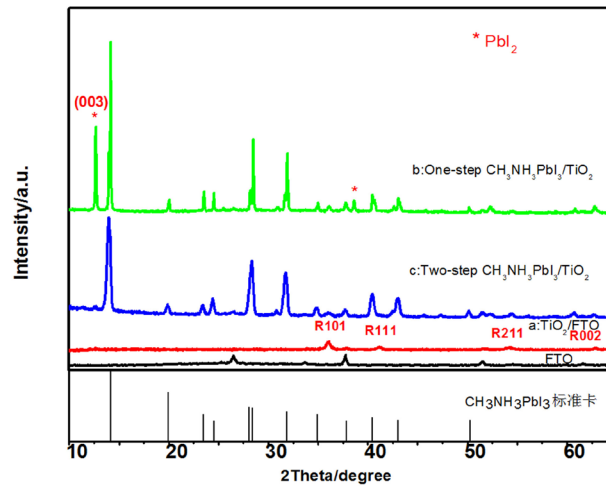


Figure 4. The XRD of  $\text{TiO}_2$  prepared by hydrothermal method and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  prepared by one-step and two-step method

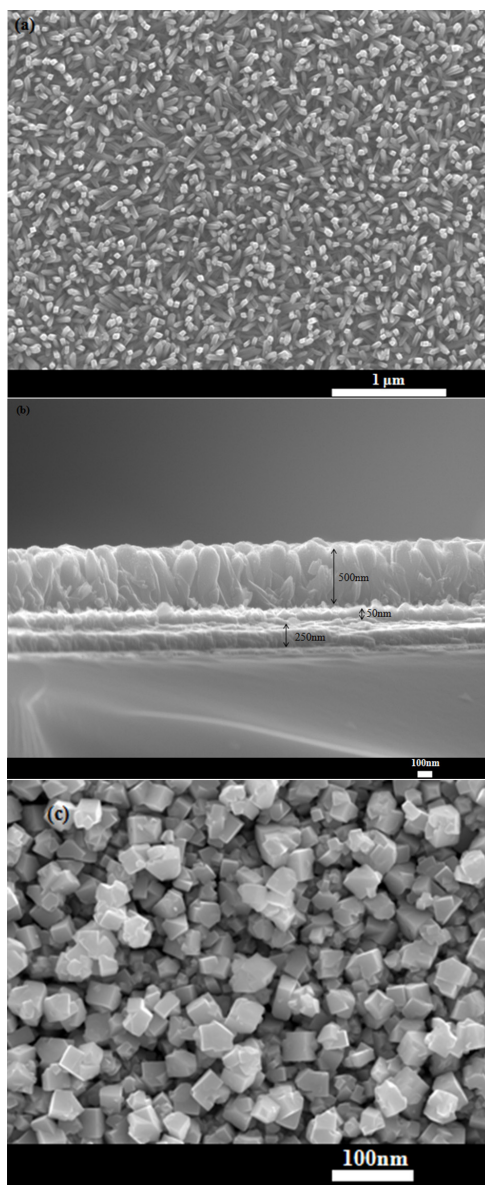
图 4. 水热法制备  $\text{TiO}_2$ ，一步法两步法制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的 X 射线衍射图

### 3.2. SEM 形貌分析

图 5 为样品的场发射扫描电镜表面和截面图。图 5(a) 为直接在 FTO 衬底用水热法制备的  $\text{TiO}_2$  的表面形貌图。表面由高密度均匀分布取向生长的  $\text{TiO}_2$  纳米棒组成，纳米棒直径均匀，约 15 nm。纳米棒生长方向与衬底的法线方向存在一定的角度，这是因为密度、直径的下降减小了纳米棒以一定角度生长并与相邻纳米棒相碰导致停止生长的可能。图 5(b) 是含有磁控溅射致密  $\text{TiO}_2$  层的样品截面形貌图，可以看到 FTO 薄膜的厚度为 250 nm，磁控溅射的  $\text{TiO}_2$  致密层厚度为 50 nm，水热生长  $\text{TiO}_2$  纳米棒厚度为 500 nm，整个电子传输层的厚度为 550 nm，与钙钛矿太阳能电池中理想的 N 型层厚度相近。 $\text{TiO}_2$  纳米棒近似垂直于衬底生长，与图 5(a) 中的表面形貌图相一致。图 5(c) 中反映的是两步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的表面形貌图，表面由尺寸均匀的立方结构的晶粒组成，晶粒大小约为 35 nm，该结果与我们通过 Scherrer 公式计算的得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的晶粒尺寸相符。

### 3.3. 紫外可见光吸收特性

图6为不同层材料相应的光吸收图谱。从图中可以看到水热法生长的TiO<sub>2</sub>纳米棒的吸收边在410 nm, 对应的禁带宽度3.02 eV, 与金红石相TiO<sub>2</sub>的禁带宽度3.0 eV相符。一步法与两步法制备的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的光吸收边均位于在800 nm左右, 相应禁带宽度为1.55 eV, 与文献报道的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的禁带宽度1.50 eV相符合。此外, 两步法制备的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>薄膜在可见光范围内的吸光度要远远高于一步法制备的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>薄膜。这说明在相同的旋涂条件下由两步法制备CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>薄膜更加致密或者有更大的厚



**Figure 5.** The SEM image of samples: a) The surface topography of TiO<sub>2</sub> nanorod; b) The cross-section image of TiO<sub>2</sub> nanorod; c) The surface topography of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>

**图 5.** 样品扫描电镜图: a) TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面形貌图; b) TiO<sub>2</sub> 纳米棒截面图; c) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 表面形貌图

度。这是由于一步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的纯度不高，有  $\text{PbI}_2$  析出降低了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的生成含量。

### 3.4. 光伏特性

图 7 为几种不同衬底结构和吸光层电池的光照下的电流 - 电压特性曲线。表 1 详细列出了四种不同组装结构的电池性能参数。一步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  电池，在加上磁控溅射制备的致密  $\text{TiO}_2$  层后，其开路电压由 0.48 V 增加到 0.52，填充因子和转换效率均得到明显的提升，短路电流密度有所下降。两步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  电池，随着致密  $\text{TiO}_2$  层的加入，其短路电流密度及开路电压都有了显著的提升，转换效率比一步法制备样品提高了一倍。根据以上的结果，我们可以看到，水热法生长的  $\text{TiO}_2$  阵列薄膜可以用作钙钛矿电池的电子传输层。然而，由于薄膜中纳米棒之间存在的空隙，导致钙钛矿吸收层与 FTO 衬底的直接接触，增加了电池的漏电流，降低了开路电压。致密  $\text{TiO}_2$  层的存在不仅可以作为隔离层，还可以作为空穴的阻挡层，抑制了电子空穴对在 FTO 导电衬底界面的复合。因此，在水热生长  $\text{TiO}_2$  纳米

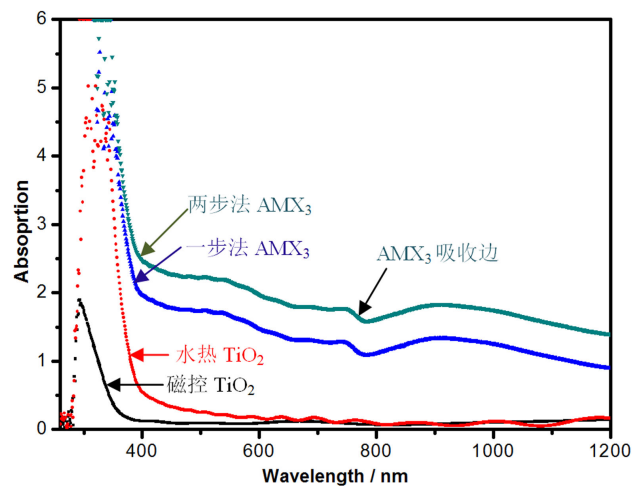


Figure 6. UV-vis absorption spectrum of different samples

图 6. 不同样品紫外可见光吸收光谱

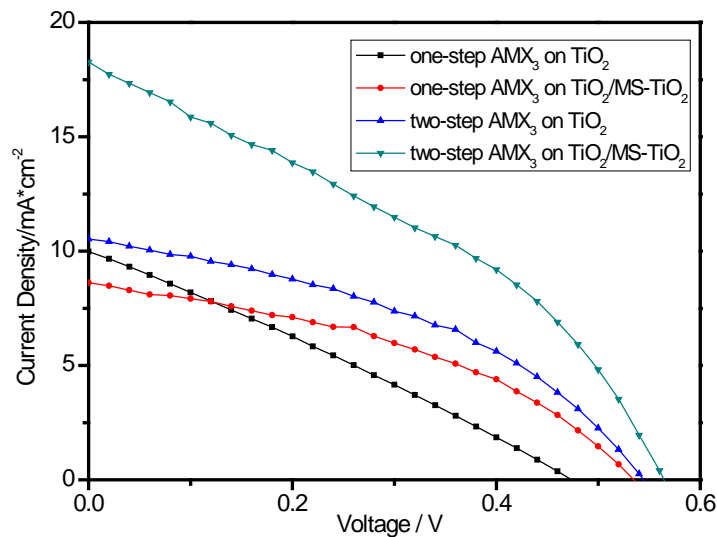


Figure 7. The current density-voltage image of solar cells assembled by different electron transport layers and perovskite layers

图 7. 不同电子传输层及钙钛矿层组装电池的光电流密度 - 电压图

**Table 1.** The detail parameters of cells with 4 different structures  
**表 1.** 四种不同结构电池性能的详细参数

电池结构	开路电压/V	短路电流密度/ $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$	填充因子/%	光电转换效率/%
一步法 $\text{AMX}_3/\text{TiO}_2$	0.48	9.98	27.3	1.30
一步法 $\text{AMX}_3/\text{TiO}_2/$ 致密 $\text{TiO}_2$	0.52	8.61	40.6	1.82
两步法 $\text{AMX}_3/\text{TiO}_2$	0.54	10.52	41.6	2.36
两步法 $\text{AMX}_3/\text{TiO}_2/$ 致密 $\text{TiO}_2$	0.56	18.27	36.0	3.69

阵列薄膜前预溅射致密  $\text{TiO}_2$  层对降低界面复合是极其重要的。有致密  $\text{TiO}_2$  阻挡层的两步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  电池相对一步法电池的短路电流增加了 112%，转换效率提升了 102%。这充分说明两步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  层具有更高的光生电子空穴对的数量和更高的晶体质量，抑制了电子空穴对在层内的复合。一步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  层由于  $\text{PbI}_2$  的析出，降低了电子空穴对的生成数量，增加了吸收层内的界面缺陷复合，导致较低的短路电流。

相比国际上采用溶液法制备的钙钛矿结构太阳能电池，这里的得到的电池效率还有很大的差距。主要原因是制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  层不够致密，如 SEM 图 5(c) 所示。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶粒间的空隙较大，阻碍了电子空穴对的传输。进一步提升电池性能需要优化  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  层的制备方法，提高薄膜的致密度。

#### 4. 结论

本文探索了以  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列薄膜为电子传输层的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  电池的制备方法，系统地研究了插入致密  $\text{TiO}_2$  阻挡层及采用化学溶液一步法和两步法制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  吸光层对钙钛矿太阳能电池性能的影响。研究表明， $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列薄膜可以用于钙钛矿电池的电子传输层，致密  $\text{TiO}_2$  阻挡层的存在能够有效抑制电子空穴对在界面的复合，从而提高了电池的开路电压；两步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  吸光层相对于一步法成膜质量更高，能有效增加电子空穴对产生数量，减少层内复合，提升短路电流和光电转换效率。

#### 基金项目

国家自然科学基金(批准号: 11374091, 11274100), 国家教育部基金(批准号: 211108, 20134208110005) 和湖北省科技厅(批准号: 2011BAB032)资助的课题。

#### 参考文献 (References)

- [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.
- [2] Kim, H.S., Lee, C.R., Im, J.H., Lee, K.B., Moehl, T., Mar-chioro, A., Moon, S.J., Baker, R.H., Yum, J.H., Moser, J.E., Grätzel, M. and Park, N.G. (2012) Lead iodide perovskite sensitized all-aolid-statesubmicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific Reports*, **2**, 591.
- [3] Burschka, J. Pellet, N. Moon, S.J. Baker, R.H. Gao, P. Nazeeruddin, M.K. and Grätzel, M. (2013) Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, **499**, 316-319.
- [4] Zhou, H.P., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T.B., Duan, H.S., Hong, Z.R., You, J.B., Liu, Y.S. and Yang, Y. (2014) Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, **345**, 542.
- [5] Lee, M.M. Teuscher, J. Miyasaka, T. Murakami, T.N. and Snaith, H.J. (2012) Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, **338**, 643-647.
- [6] Xiao, Z.G., Bi, C., Shao, Y.C., Dong, Q.F., Wang, Q., Yuan, Y.B., Wang, C.G., Gao, Y.L. and Huang, J.S. (2014) Ef-



- efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers. *Energy & Environmental Science*, **7**, 2619-2623.
- [7] Jeng, J.-Y., Chiang, Y.-F., Lee, M.-H., Peng, S.-R., Guo, T.-F., Chen, P. and Wen, T.-C. (2013) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. *Advanced Materials*, **25**, 3727.
- [8] Park, N.-G. (2013) Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **4**, 2423-2429.
- [9] Ma, Y.Z., Wang, S.F., Zheng, L.L., Lu, Z.L., Zhang, D.F., Bian, Z.Q., Huang, C.H. and Xiao, L.X. (2014) Recent research developments of perovskite solar cells. *Chinese Journal of Chemistry*, **32**, 957-963.
- [10] Liu, M., Johnston, M. and Snaith, H.J. (2013) Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, **501**, 395-398.
- [11] 王晓春, 张希艳 (2009) 材料现代分析与测试技术. 国防工业出版社, 北京.