多孔 TiO₂ 层厚度对钙钛矿太阳能电池性能的影响

朱立峰 石将建 李冬梅 孟庆波*

(北京市新能源材料与器件重点实验室 中国科学院清洁能源前沿研究实验室
中国科学院物理研究所 中关村南三街 8 号 100190)

摘要 制备了基于不同厚度(100~500 nm)多孔 TiO₂ 层的钙钛矿太阳能电池,并用 SEM、XRD、紫外-可见吸收谱、电压-电流曲线、电化学阻抗谱进行了表征。研究发现,多孔 TiO₂ 薄膜厚度对电池性能有很大影响,即随着多孔 TiO₂ 薄膜厚度的增加,短路电流略有提高,而开路电压和填充因子呈下降趋势;但同时,较厚的多孔 TiO₂ 薄膜可有效减弱滞后现象。进一步采用电化学阻抗谱和暗态电流-电压曲线研究了载流子复合。电化学阻抗谱表明,膜厚增加会增大载流子复合但不会改变二极管理想因子。通过拟合暗态电流-电压曲线得到反向饱和电流,随着膜厚增加,反向饱和电流会增大,从而加剧了载流子复合。通过优化多孔 TiO₂ 薄膜厚度,基于 150 nm 多孔 TiO₂ 薄膜钙钛矿电池的认证效率达到 15.56%。

关键词 钙钛矿; 太阳能电池; 载流子复合; 二氧化钛; 膜厚度

Effect of Mesoporous TiO₂ Layer Thickness on the Cell Performance of Perovskite Solar Cells

Zhu, Lifeng Shi, Jiangjian Li, Dongmei Meng, Qingbo*

(Key Laboratory for Renewable Energy (CAS), Beijing Key Laboratory for New Energy Materials and Devices, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Perovskite solar cells attract great attention due to its rapidly increasing efficiency. Conventional structure of perovskite solar cell contains FTO glass substrate, compact TiO₂ layer, mesoporous TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ layer, hole transporting material layer and Au counter electrode. In this work, we fabricated perovskite solar cells with the above conventional structure. The mesoporous TiO₂ layer thickness are 500, 350, 150 and 100 nm. Thickness of CH₃NH₃PbI₃ capping layer is about 300 nm. The perovskite films and solar cells were characterized by SEM, XRD, UV-Vis absorption spectrum, photo-current-photovoltage characteristics and electrochemical impedance spectra. XRD patterns of the perovskite films are similar, indicating the complete transfer from PbI₂ to CH₃NH₃PbI₃. Statistical results of short-circuit current, open-circuit voltage, fill factor and power conversion efficiency are compared, revealing that as mesoporous TiO₂ layer thickness increasing, both photovoltage and fill factor decrease whereas short-circuit current slightly increases. Solar cells with thinner mesoporous TiO₂ layer can give higher efficiency. Besides, the devices with 100 and 150 nm mesoporous TiO₂ layers can present the average efficiency of 15%. The decrement of efficiency is supposed to be caused by stronger carrier recombination. Electrochemical impedance spectra and current-voltage characteristics under dark condition were applied to characterize the carrier recombination process. Nyquist plots demonstrated an increment of the recombination as the mesoporous TiO₂ layer thickness increases. Charge transfer resistances were obtained by fitting Nyquist plots. The charge transfer resistances of solar cells with 100 and 350 nm mesoporous TiO₂ layer decrease with bias voltage exponentially in similar slope, indicating that this change of recombination do not influence the diode quality factor. Reverse saturated current density was obtained by fitting dark current-voltage curves. The reverse saturated current densities have positive correction with mesoporous TiO₂ layer thickness. As a conclusion, the change of the recombination is caused by reverse saturated current density rather than diode quality factor. Further investigation revealed that the devices with thinner mesoporous TiO₂ layers exhibit relatively stronger hysteresis behavior. 15.56% of certified efficiency has been obtained for the perovskite solar cell with 150 nm-thickness mesoporous TiO₂ layer.

Keywords perovskite; solar cell; carrier recombination; TiO₂; film thickness

1 引言

近年来,一种基于有机/无机杂化具有钙钛矿结构材料的太阳能电池吸引了研究人员的极大关注^[1]。这种

光电材料分子式可以表示为 ABX₃, 其中 A 通常为甲胺离子(CH₃NH₃⁺), B 为 Pb 或者 Sn, X 为卤素(Cl, Br 或者 I)。2009 年,钙钛矿材料首次被用于敏化太阳能电池中,

* E-mail: qbmeng@iphy.ac.cn; Tel. & Fax: 010-82649242

Received November 29, 2014; published February 11, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 91433205, 51421002).

项目受国家自然科学基金(Nos. 91433205, 51421002)资助。

效率仅为 3.81%^[2], 并且由于采用了液态电解质, 电池性能不稳定, 因此没有受到广泛关注. 直到 2012 年, Park 等^[3]用固态空穴传输材料代替液态电解质, 取得了超过 9% 的效率, 引起研究人员的注意. 此后, 钙钛矿太阳能电池效率迅速提升, 经过两年时间, 达到了 20.1% 的认证效率, 并且在稳定性研究方面也取得了进展^[4].

传统的钙钛矿太阳能电池的结构通常包括 FTO 导电玻璃基底, 致密二氧化钛(TiO_2)底层, 多孔 TiO_2 /钙钛矿混合层, 钙钛矿覆盖层, 空穴传输材料(HTM)层以及背电极. 在此基础上发展起来其他结构的钙钛矿太阳能电池, 包括不含 TiO_2 多孔层的平板结构^[5], 不含空穴传输层的电池结构^[6], 以及基于有机电池的结构^[7]等. 对于包含 TiO_2 /钙钛矿混合层的电池, TiO_2 层厚度是影响钙钛矿太阳能电池性能的一个重要参数. Park 等^[3]采用一步法制备钙钛矿薄膜, 研究了 TiO_2 多孔层厚度对电池效率的影响. 然而在这种钙钛矿电池中, TiO_2 多孔层/钙钛矿/HTM 层相互混合, HTM 层与多孔 TiO_2 层界面处可能产生载流子扩散和复合, 不利于分析.

本文采用两步法在 TiO_2 多孔层上制备碘化甲胺铅($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)薄膜, 以 *spiro*-OMeTAD 作为空穴材料制备电池, 系统研究了 TiO_2 多孔层厚度对电池的影响. 通过制备一层较厚的钙钛矿覆盖层, 将 HTM 层与 TiO_2 层分离, 排除了多孔 TiO_2 层与 HTM 层之间相互作用, 将厚度引起的影响限制在 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 体系内. 这种方法有利于研究载流子在 TiO_2 多孔层/钙钛矿之间的传输、复合过程, 更好的理解多孔层厚度对电池效率的影响以及有助于电池结构设计与优化. 具体来讲, 通过制备不同 TiO_2 多孔层厚度的钙钛矿电池, 测试光照下电流-电压(J - V)曲线, 比较了厚度对电池性能的影响. 同时, 利用紫外-可见光谱、暗态条件下 J - V 曲线和电化学阻抗谱(EIS), 从光吸收和载流子复合两个方面分析了厚度对电池性能的影响. 最终, 通过优化多孔膜厚度并控制钙钛矿吸收层沉积质量获得了 15.56% 的第三方认证效率.

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜图像(SEM)

图 1(a)~1(c)给出了基于不同多孔膜厚度(350, 150 和 100 nm)钙钛矿型电池的 SEM 截面图. 可以清楚看到, 钙钛矿电池是由 TiO_2 致密层和多孔层、钙钛矿吸收层、空穴传输材料和金电极依次沉积在 FTO 导电玻璃上构成的. 进一步地, 图 1(d)给出了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层的表面形貌图, 从图中看出, 钙钛矿层是由晶粒大小约为 200~300 nm 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶粒堆积形成的.

2.2 XRD 和紫外-可见吸收谱

采用 XRD 表征了基于不同厚度多孔 TiO_2 层上沉积了钙钛矿薄膜的晶体结构, 见图 2(a). 从图中可以看出,

图 1 钙钛矿电池截面 SEM 图像, 多孔 TiO_2 层厚度分别为(a) 350 nm, (b) 150 nm, (c) 100 nm, (d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层正面图像

Figure 1 Cross-sectional SEM images of perovskite solar cells, thickness of mesoporous TiO_2 layers are (a) 350 nm, (b) 150 nm and (c) 100 nm. (d) Top view SEM image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ layer

图 2 在不同厚度多孔 TiO_2 层上制备的 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 混合层的 (a)X 射线衍射谱和(b)紫外-可见吸收谱

Figure 2 (a) X-ray diffraction patterns and (b) UV-Vis absorption spectra of $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ layer fabricated on mesoporous TiO_2 layers with different thickness

PbI_2 已经完全转化成了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. 并且, 基于不同厚度多孔 TiO_2 膜的测试结果没有显著差别, 与文献报道一致^[8]. 图 2(b)给出了四种不同厚度 TiO_2 膜的紫外-可见吸收谱, 从图中可以看出, 四种薄膜的吸收峰重叠, 并没有明显差别, 表明基于不同厚度多孔膜所获得的钙

钛矿薄膜的光吸收强度基本相同. 这是由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 本身是一种优异的吸光材料^[1a], 并且在多孔 TiO_2 膜之上还有一层 300 nm 厚 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 覆盖层. 因此, 在光被充分吸收的情况下, 多孔 TiO_2 层厚度所带来的光吸收差别较小, 并没有在紫外-可见吸收谱中观察到.

2.3 J-V 曲线测试

基于不同厚度 TiO_2 层制备了钙钛矿电池, 在 AM1.5 光照下 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 研究了电池的光电性能, 并对各参数进行统计, 统计结果见图 3 所示. 图 3(a)~3(d) 分别为短路电流、开路电压、填充因子和转化效率统计结果. 这 4 个参数具有如下对应关系:

$$\text{PCE} = J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times \text{FF} \quad (1)$$

从 J - V 测量结果看出, 随着多孔 TiO_2 层厚度的增加, 短路电流略有增大. 具体来讲, 当 TiO_2 层厚度从 100 nm 增加到 500 nm, 电流均值提高了约 $1.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (约 7%). 从图 2(b) 看出, 不同多孔膜厚度的样品在紫外-可见吸收谱中差别不明显, 说明电流的提高并不是由吸收增强引起的. 钙钛矿太阳能电池中, 多孔 TiO_2 可以与钙钛矿材料充分接触, 保证了光生电荷分离和电荷注入最大程度的发生^[9]. 由此可以推测, 较厚的多孔 TiO_2 层也能够实现载流子的高效分离, 获得较高短路电流. 尽管对电流有利, 但是多孔 TiO_2 层厚度的增加对于开路电压和填充因子均有负面影响, 从而造成效率随厚度增加而降

低, 如图 3(b)~3(d) 所示. 多孔 TiO_2 层厚度较低的电池效率较高, 但是基于 150 和 100 nm 多孔 TiO_2 层钙钛矿电池效率差别不明显, 几项参数均值接近, 平均效率均能超过 15%.

在钙钛矿太阳能电池中, 普遍存在正扫和反扫不一致的滞回现象. 从图 4 看出, 随着多孔 TiO_2 层厚度的减小, 电池正扫和反扫 J - V 曲线差异逐渐增大. 当厚度降低到 100 nm 时, 反扫曲线中段出现了随着电压减小电流反而减小的异常现象, 曲线形状向上鼓起.

表 1 给出了基于不同 TiO_2 膜厚电池正、反扫电池参数. 可以看出, 随着膜厚减小, 正反扫效率差距逐渐变大. 其中, 短路电流正反扫差距维持在约 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 开路电压差距略有变大, 填充因子的变化比较显著.

2.4 EIS 测试和暗态 J-V 曲线

在异质结、染料敏化等多种太阳能电池中, 载流子的复合是影响开路电压最主要因素. 复合越低, V_{oc} 越高, 并对填充因子产生影响^[10]. 多孔 TiO_2 层厚度增加除了提高电流之外, 同时也增大了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与 TiO_2 接触面积, 增加了载流子复合几率. 从图 3 的 J - V 曲线测试结果可以看出, 厚度对于钙钛矿电池开路电压和填充因子均有较大影响. 为了进一步研究多孔 TiO_2 厚度对电池效率的影响, 本文中采用电化学阻抗谱 (EIS) 和暗电流测量来表征 TiO_2 厚度与载流子复合之间的关系.

图 3 基于不同多孔 TiO_2 层厚度钙钛矿电池电池性能参数统计图: (a) 短路电流 (J_{sc})、(b) 开路电压 (V_{oc})、(c) 填充因子 (FF) 和 (d) 转化效率 (PCE)

Figure 3 Box plots of (a) short-circuit current density (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF) and power conversion efficiency (PCE) obtained from solar cells with different mesoporous TiO_2 layer thickness

图4 基于不同厚度多孔 TiO₂ 层电池正、反扫 J - V 曲线

Figure 4 J - V curves of solar cells with different mesoporous TiO₂ layer thickness with both forward and backward scan

表1 基于不同厚度多孔 TiO₂ 膜厚电池正、反扫 J - V 曲线电池参数

Table 1 Parameters of J - V curves with both forward and backward scan obtained from solar cells with different mesoporous TiO₂ layer thickness

膜厚/nm	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/mV	FF	$PCE/\%$
500/Forward	21.1	956.6	0.632	12.8
500/Backward	22.0	967.6	0.623	13.2
350/Forward	20.9	956.6	0.627	12.5
350/Backward	22.0	978.6	0.649	13.9
150/Forward	20.3	956.5	0.642	12.4
150/Backward	21.1	989.6	0.713	14.9
100/Forward	20.4	989.6	0.628	12.7
100/Backward	21.2	1011.9	0.728	15.6

EIS 常被用于研究电池内部各界面载流子传输过程^[11]. 本文采用简化的等效电路图对 EIS 图进行拟合, 如图 5(c)中插图所示. 在该模型中, 不考虑高频部分, 拟合 Nyquist 图主要部分时, 电池结构可以近似表示为电容-电阻并联元件加上一个串联 R_s ^[12]. 其中 R_s 为电池内部电阻, C 为电池载流子在界面处的电容, R_{ct} 为电子在界面处的电子转移阻抗, R_{ct} 越大, 表示载流子复合越困难. 在 Nyquist 图中, 电容-电阻并联元件显示为一个圆弧, 圆弧半径为 R_{ct} .

将基于不同厚度 TiO₂ 层的钙钛矿电池分别在暗态和 400~900 mV 反向偏压下, 获得了一系列 Nyquist 图.

图 5(a)给出了基于 350 nm TiO₂ 层的电池的 Nyquist 图. 该图主要部分为一个半圆. 随着电压的增大, R_{ct} 迅速减小, 表示复合速率随着偏压增大而迅速增加. 图 5(b)给出了基于 100 和 350 nm 厚度 TiO₂ 层的电池 Nyquist 图. 可以看出, 350 nm 厚度 TiO₂ 层的电池圆弧半径明显小于 100 nm 厚度 TiO₂ 层的电池, 即 100 nm 厚度 TiO₂ 层的电池 R_{ct} 更高, 复合更低. 通过拟合, 得到了基于 100 和 350 nm TiO₂ 层电池 R_{ct} , 如图 5(c)所示.

进一步采用二极管模型来描述电池特性, 所施加偏压 V 、电流 J 、短路电流 J_{sc} 和 R_{CT} 之间存在以下关系^[10,13]:

$$J = J_{sc} - J_0 \times \left[\exp\left(\frac{e(V + J \times R_s)}{AK_B T}\right) - 1 \right] \quad (2)$$

$$R_{CT} = \frac{AK_B T}{eJ_0} \times \exp\left(-\frac{eV}{AK_B T}\right) \quad (3)$$

其中, J_0 为二极管反向饱和电流, e 为单位电荷, 常数 A 为二极管理想因子 (ideality factor), 它描述了 pn 结质量和复合类型, K_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, R_s 为电池串联电阻. 随着偏压增加, R_{CT} 指数衰减, 斜率取决于 A . 在较高偏压下, 暗电流主要取决于复合^[12], 将图中较高偏压部分拟合, 得到结果如图中虚线所示. 可以看出, 100 和 350 nm 厚度 TiO₂ 层的钙钛矿电池的 R_{CT} 随电压

图5 (a)基于 350 nm 多孔 TiO_2 层制备的电池在暗态、不同偏压下 Nyquist 图, 小图为大图的高频区局部放大. (b)基于 100 和 350 nm 多孔 TiO_2 层制备的电池在 700 mV 偏压下 Nyquist 图. (c)基于 100 和 350 nm 多孔层制备的电池拟合得到的电子转移阻抗(R_{ct}), 小图为拟合模型. (d)用不同厚度多孔层制备的电池在暗态条件下 J - V 曲线

Figure 5 (a) Nyquist plots of perovskite solar cell with 350 nm mesoporous TiO_2 layer at various bias voltages. Inset shows the abscissa expanded in the high frequency range. (b) Nyquist plots of perovskite solar cells with 100 and 350 nm mesoporous TiO_2 layers at 700 mV bias voltages. (c) Charge transfer resistance (R_{ct}) of solar cells with 100 and 350 nm mesoporous TiO_2 layers obtained by fitting Nyquist plots measured at various bias voltages. Inset shows fitting model. (d) J - V curves of solar cells with different mesoporous TiO_2 layer thickness measured under dark condition

指数衰减斜率基本一致, 并且 100 nm 厚度的 R_{CT} 更高, 说明膜厚对于 A 影响很小. 厚度对 R_{ct} 影响主要在于, 膜厚的增加提高了反向饱和电流 j_0 .

为了进一步验证 TiO_2 层厚度对载流子复合的影响, 测量了基于不同厚度多孔 TiO_2 层钙钛矿电池在暗态下 J - V 曲线, 如图 5(d)所示. 可以看到, 曲线特征符合公式 (2) 的规律(此处 $J_{\text{SC}}=0$), 在偏压较小时电流基本保持不变, 随着偏压加大, 反向电流呈指数增长. 电流增长取决于二极管反向饱和电流 j_0 以及 A . 在 A 值相同的情况下, j_0 越高, 反向电流增长越快. 可以看出, 不同多孔 TiO_2 层厚度的电池暗态 J - V 曲线差别明显, 厚度越高, 暗电流越高. 拟合暗态 J - V 曲线, 并结合公式 (2), 得到 j_0 ^[13], 结果如表 2 所示.

从表 2 看出, 反向饱和电流与膜厚正相关, 考虑到测量和拟合的误差, 基本上可以认为与多孔 TiO_2 层膜厚成正比. 暗态 J - V 曲线拟合结果与 EIS 测试结论一致, 即膜厚增大, j_0 也会增加, 并且 j_0 与多孔 TiO_2 层厚度而非整个 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 混合层厚度成正比关系. 这种线性关系进一步证明了载流子复合主要发生在 TiO_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 混合部分.

表 2 对基于不同膜厚多孔 TiO_2 层电池暗态 J - V 曲线进行拟合所得到的反向饱和电流 j_0

Table 2 j_0 of solar cells with different mesoporous TiO_2 layer thickness obtained by fitting J - V curves measured under dark condition.

膜厚/nm	500	350	150	100
$j_0/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	3.67×10^{-6}	1.85×10^{-6}	5.04×10^{-7}	4.75×10^{-7}

2.5 认证效率

在对多孔膜厚度进行精确控制的基础上, 基于 150 nm TiO_2 多孔膜的钙钛矿电池表现出最佳光伏性能, 并对电池效率进行了认证. 图 6 为经过中国科学院太阳光伏发电系统和风力发电系统质量检测中心认证的电池 J - V 曲线, 短路电流、开路电压、填充因子和效率分别为 $20.37 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 989.50 mV , 0.772 和 15.56% .

3 结论

系统研究了钙钛矿型太阳能电池中多孔 TiO_2 层膜厚对电池效率的影响. 随着膜厚的增加, 短路电流增加但开路电压和填充因子下降, 引起电池效率整体下降. 尽管多孔 TiO_2 越薄, 电池效率越高, 但厚度过低会导致

图6 经中国科学院太阳能发电系统和风力发电系统质量检测中心认证的钙钛矿太阳能电池 J - V 曲线

Figure 6 Certified J - V curve of the perovskite solar cell

更为严重的滞回现象。进一步分析得到:膜厚增大会增加二极管反向饱和电流从而增强载流子复合,但不会引起二极管理想因子改变。通过优化膜厚,得到15.56%的认证效率。

4 实验部分

4.1 电池制备

碘化铅(PbI_2)购自 Aldrich, 二甲基甲酰胺(DMF)购自 Alfar Aesar, 碘化甲胺($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)购自西安宝莱特, 多孔 TiO_2 浆料购自 Dysol, 粒径约 18 nm, *spiro*-OMeTAD 购自台湾机光科技。

用洗洁精清洗 FTO 导电玻璃基底, 然后用乙醇超声, 用气枪吹干。将钛酸四异丙酯溶于乙醇当中, 用旋涂的方式在 FTO 玻璃上旋涂后, 500 °C 煅烧 30 min 得到厚度大约为 30 nm 的致密底层^[14]。通过调节多孔 TiO_2 浆料浓度和不同转速, 在 TiO_2 底层上获得不同厚度 (500, 350, 150 和 100 nm) 多孔 TiO_2 薄膜, 450 °C 煅烧 30 min。用 25 mmol/L TiCl_4 溶液在 70 °C 下处理 30 min 后, 500 °C 煅烧 30 min。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 参照文献^[15]方法制备。将 1.3 mol/L PbI_2 DMF 溶液, 以 3500 r/min 旋涂速度旋涂到 TiO_2 多孔层上。配制 10 mg/mL 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 异丙醇溶液。将旋涂好 PbI_2 膜浸入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液中, PbI_2 转化为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 最后 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 膜 90 °C 处理 40 min。

HTM 层参考文献方法制备^[8]。配制 68 mmol/L 浓度的 *spiro*-OMeTAD 氯苯溶液, 并加入 4-叔丁基吡啶(tBP, 55 mmol/L)和二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI , 9

mmol/L), 充分搅拌溶解后过滤。以 2000 r/min 旋涂 30 s, 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 上制备厚度约 250 nm 空穴传输层。在空穴传输层上通过真空蒸镀方式沉积 80 nm 厚度金电极。

4.2 电池测试

扫描电镜型号为 FEI XL30 S-FEG。 J - V 曲线测试采用 Keithley 2602 数字源表, 光源为 Oriel Solar Simulator 91192 产生的 AM 1.5 100 mW/cm² 模拟太阳光。测试时将窗口面积 0.1 cm² 的遮光片放置于电池之上, 确定电池工作面积。EIS 测试采用 Zahner IM6e 电化学工作站, 在暗态条件下测试, 偏压范围 400~900 mV, 测试结果用 Zview 软件进行拟合。

References

- (a) Kazim, S.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Ahmad, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2812; (b) Snaith, H. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 3623.
- Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
- Kim, H.-S.; Lee, C.-R.; Im, J.-H.; Lee, K.-B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J.-H.; Moser, J. E.; Graetzel, M.; Park, N.-G. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 591.
- (a) http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg; (b) Park, N.-G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2423; (c) Guo, X.; Niu, G.; Wang, L. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 211. (郭旭东, 牛广达, 王立铎, 化学学报, **2015**, *73*, 211.); (d) Zhang, D.; Zheng, L.; Ma, Y.; Wang, S.; Bian, Z.; Huang, C.; Gong, Q.; Xiao, L. *Acta Phys. Sin.* **2014**, *64*, 038803. (张丹霏, 郑灵灵, 马英壮, 王树峰, 卞祖强, 黄春辉, 龚旗煌, 肖立新, 物理学报, **2014**, *64*, 038803.)
- (a) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. *Nature* **2013**, *501*, 395; (b) Eperon, G. E.; Burlakov, V. M.; Docampo, P.; Goriely, A.; Snaith, H. J. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 151.
- (a) Abu Laban, W.; Etgar, L. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3249; (b) Yang, Y.; Xiao, J.; Wei, H.; Zhu, L.; Li, D.; Luo, Y.; Wu, H.; Meng, Q. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 52825.
- Seo, J.; Park, S.; Kim, Y. C.; Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yoon, S. C.; Seok, S. I. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2642.
- Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. *Science* **2012**, *338*, 643.
- Xue, Q.; Sun, C.; Hu, Z.; Huang, F.; Yip, H.-L.; Cao, Y. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 179. (薛启帆, 孙辰, 胡志诚, 黄飞, 叶轩立, 曹镭, 化学学报, **2015**, *73*, 179.)
- Fabregat-Santiago, F.; Garcia-Belmonte, G.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 9083.
- (a) Dualé, A.; Moehl, T.; Tetreault, N.; Teuscher, J.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Graetzel, M. *ACS Nano* **2014**, *8*, 362; (b) Kim, H.-S.; Mora-Sero, I.; Gonzalez-Pedro, V.; Fabregat-Santiago, F.; Juarez-Perez, E. J.; Park, N.-G.; Bisquert, J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2242.
- Christians, J. A.; Fung, R. C. M.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 758.
- Shi, J.; Dong, J.; Lv, S.; Xu, Y.; Zhu, L.; Xiao, J.; Xu, X.; Wu, H.; Li, D.; Luo, Y.; Meng, Q. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 063901.
- Xu, Y.; Shi, J.; Lv, S.; Zhu, L.; Dong, J.; Wu, H.; Xiao, Y.; Luo, Y.; Wang, S.; Li, D. Meng, Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 5651.
- Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, *499*, 316.

(Lu, Y.)