

## 铜膜碘化法制备 p 型 CuI 薄膜及其用作空穴传输层的反型钙钛矿电池性能

刘 畅<sup>1</sup>, 苑 帅<sup>2</sup>, 张海良<sup>2</sup>, 曹丙强<sup>2</sup>, 吴莉莉<sup>1</sup>, 尹龙卫<sup>1</sup>

(1. 山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061; 2. 济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022)

**摘 要:**  $\gamma$  相碘化亚铜( $\gamma$ -CuI)是一种带隙为 3.1 eV 的 p 型半导体材料, 适合应用于发光二极管和太阳能电池等光电子器件。本研究利用简单的铜膜碘化法制备了 CuI 薄膜, 探究了碘化时间、温度及铜/碘比等生长条件对其透明导电性能的影响。在最优碘化时间(30 min)和碘化温度(120℃)下, 制备出了高透过率(可见光范围>75%)、导电性能好(电阻率  $4.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )的 CuI 薄膜。利用 CuI 薄膜作为空穴传输层, 组装了 CuI/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM 反型平面钙钛矿电池, 获得的最高光电转换效率为 8.35%, 讨论了 CuI 薄膜透明导电性能对钙钛矿电池光电转换效率的影响机理。

**关 键 词:** 碘化亚铜; 铜膜碘化法; 透明导电; 反型钙钛矿太阳能电池

中图分类号: O472 文献标识码: A

## p-type CuI Films Grown by Iodination of Copper and Their Application As Hole Transporting Layers for Inverted Perovskite Solar Cells

LIU Chang<sup>1</sup>, YUAN Shuai<sup>2</sup>, ZHANG Hai-Liang<sup>2</sup>, CAO Bing-Qiang<sup>2</sup>, WU Li-Li<sup>1</sup>, YIN Long-Wei<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Shandong University, Jinan 260061, China; 2. School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

**Abstract:**  $\gamma$ -phase copper iodide ( $\gamma$ -CuI) is a wide bandgap p-type semiconductor with a band gap of 3.1 eV, which is suitable for optoelectronic devices like light-emitting diodes and solar cells. A simple and convenient method of iodination of copper film to prepare CuI film was reported. The effects of iodination time, reaction temperature, and copper/iodine ratio on the transparent and conductive properties of CuI film were explored. CuI films with high transmittance over 75% in the visible range and low resistivity of  $4.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  were grown under the optimized iodination time (30 min) and iodination temperature (120℃). The CuI films were adopted as hole transporting layers for CuI/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM inverted planar perovskite solar cell and a maximum photovoltaic efficiency of 8.35% was obtained. The influences of the transparent and conductive properties of CuI films on the solar cell photovoltaic efficiency were also discussed.

**Key words:** CuI; iodination of copper; transparent and conductive property; inverted perovskite solar cell

碘化亚铜(CuI)是一种典型的卤化物半导体, 有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三种晶相<sup>[1-2]</sup>: 当温度低于 350℃时, 为闪锌矿结构的  $\gamma$  相( $\gamma$ -CuI); 温度在 350~400℃之间时, 转

变为纤锌矿结构的  $\beta$  相( $\beta$ -CuI); 当温度高于 400℃时, 变成立方结构的  $\alpha$  相( $\alpha$ -CuI)。 $\gamma$ -CuI 是 p 型直接带隙半导体, 带隙在布里渊区中心, 为 3.1 eV<sup>[3]</sup>, 其

收稿日期: 2015-09-28; 收到修改稿日期: 2015-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(51472110); 山东省自然科学基金(JQ201214, 2014ZRB01A47)

National Natural Science Foundation of China (51472110); Shandong Provincial Natural Science Foundation (JQ201214, 2014ZRB01A47)

作者简介: 刘 畅(1995-), 女, 本科. E-mail: liuchangsdu@foxmail.com

通讯作者: 曹丙强, 教授. E-mail: mse\_caobq@ujn.edu.cn; 吴莉莉, 副教授. E-mail: wulili@sdu.edu.cn

p型导电源于过剩的碘离子(相对于化学计量比1:1)造成的铜空位,铜空位作为受主在价带中产生空穴<sup>[4-5]</sup>。1908年Bädeker首次通过改变CuI中碘的含量,发现其不同于电子的导电机理,但当时尚无p型半导体概念<sup>[4]</sup>。

CuI薄膜的制备方法主要有铜膜碘化法、真空热蒸发法及激光脉冲沉积法等。Schein等<sup>[5]</sup>利用铜膜碘化法制备了CuI薄膜并对其进行电学性能的测试,CuI薄膜的载流子浓度为 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,空穴迁移率为 $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,电阻率为 $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。但由于表面粗糙度较高,其光透过率仅有49%。Zhu等<sup>[6]</sup>利用PLD技术制备的CuI薄膜,电阻率为 $0.1 \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ ,在波长为410~1000 nm时,透过率为60%~80%,但是XRD分析显示存在少量的 $\text{I}_2\text{O}_5$ 。最近,我们课题组利用直接蒸发法,获得了可见光透过超90%,电阻率小于 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 的<111>取向 $\gamma$ -CuI薄膜<sup>[7]</sup>。

高质量 $\gamma$ -CuI透明导电薄膜可广泛用于光电器件领域,尤其是太阳能电池领域。Wang等<sup>[8]</sup>在传统Si电池上形成一层CuI/碳纳米管复合薄膜,提高了电池的空穴收集能力和效率。CuI纳米薄膜也可用于制备具有 $\text{n-TiO}_2/\text{dye}/\text{p-CuI}$ 结构的固态染料敏化太阳能电池<sup>[9]</sup>。此外,Das等<sup>[10]</sup>利用液相旋涂法制备的CuI薄膜作为P3HT/BCP有机异质结电池的空穴导电层,获得的电池光电转化效率最高达2.25%。最近,以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为吸光层钙钛矿电池研究获得了突飞猛进的进展,效率已高达20.1%<sup>[11-12]</sup>。但该类电池通常采用有机空穴传输层,如Spiro-OMeTAD,其电阻率( $>10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ )较大<sup>[13]</sup>,且成本昂贵(约5000 RMB/g)。CuI有望代替该类有机导电层。Christians等<sup>[14]</sup>利用旋涂法制备CuI薄膜,并用于正置结构的钙钛矿电池,获得了6%的光电转换效率。但所制备的CuI薄膜电阻较大,引起较高的器件内阻,电池填充因子较低,而且正置结构的钙钛矿电池电流滞后现象较为严重<sup>[15]</sup>。

本工作采用铜膜碘化法,通过研究铜膜生长参数和碘化参数对CuI薄膜光电性能的影响,确定了低电阻、高透过CuI薄膜的最佳制备条件;并以CuI薄膜为空穴传输层,组装了FTO/CuI/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester(PCBM)/Ag反型平面钙钛矿电池。

## 1 实验方法

### 1.1 CuI薄膜的制备

首先采用真空热沉积法制备铜薄膜。将清洗好

的玻璃衬底固定在真空室内基板上,以纯铜箔(99.5%)作为蒸发源,当真空度达到 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时,逐步开启加热电源,启动FTM-V膜厚监控仪测量样品的厚度,达到设定的薄膜厚度后,关闭设备,待系统冷却后取出铜膜样品。

将制备好的铜膜用双面胶固定在培养皿(A)中,称量一定质量的单质碘,并将单质碘粉末放入培养皿(B)中(其中培养皿B的直径略小于培养皿A),将培养皿A盖在培养皿B上。将培养皿置于干燥箱中,并设定实验温度。随着温度升高,可以观察到碘升华,培养皿内呈现紫色,到达设定温度后继续保温所需时间,待反应结束后,取出样品。

### 1.2 钙钛矿电池的组装

首先,CuI沉积在干净的FTO衬底上,薄膜层制备方法同上。采用两步法制备甲胺铅碘吸收层:先利用热蒸发真空镀膜系统蒸发一层碘化铅(厚度为150 nm),速率约为 $0.05 \text{ nm/s}$ ,接着将碘化铅薄膜浸泡在10 mg/mL的碘甲胺溶液中反应3 min,制得甲胺铅碘吸收层(厚度约300 nm)。通过旋涂20 mg/mL的PCBM氯苯溶液在甲胺铅碘钙钛矿层上制备电子传输层,转速为2000 r/min。最后采用热蒸发真空镀膜仪制备厚度为120 nm左右的银电极。

### 1.3 样品表征

利用美国FEI公司生产的Guanta FEG 250型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对所制备的薄膜样品进行形貌表征。利用德国Bruker公司生产的D8 ADVANCE型X射线衍射(XRD)仪对样品的晶体结构进行分析。利用日本岛津公司生产的UV-3600型紫外-可见-近红外分光光度计测试样品的透射率。利用霍尔测试系统(ET-9000,东方晨景)对CuI薄膜电学性能进行表征。在太阳光模拟器(XES-401S1, San-Ei)提供光照条件下(光强度设为 $100 \text{ mW/cm}^2$ ,光谱分布为AM1.5),利用电流/电压源/表(Keithly 2612A)测试电池的电流密度-电压( $I$ - $V$ )特性。利用美国PV Measurements公司的量子效率/光谱响应测试系统(QEX10)进行外量子效率(EQE)测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铜膜碘化生长条件对CuI薄膜性能的影响

铜膜碘化之前,需要优化铜膜的真空沉积制备工艺,获得高质量的铜膜。实验发现,当铜膜沉积速度过快( $>0.1 \text{ nm/s}$ ),或生长压强较低( $<5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ),或衬底加热温度过高( $>200^\circ\text{C}$ ),制备的铜膜中都会

存在少量 CuO。为了得到纯净的铜膜,避免 CuO 颗粒污染后续制备的 CuI,铜膜最佳真空沉积条件如下:沉积速度为 0.025 nm/s、生长压强为  $5\times 10^{-3}$  Pa、衬底加热温度为 150℃,厚度为 200 nm。在普通玻璃衬底上制备铜膜的 SEM 照片和 XRD 图谱如图 1 所示。铜膜在玻璃衬底上呈现岛状模式生长,有利于后续和碘蒸气充分接触反应。

铜膜碘化反应时间和温度直接影响薄膜的晶粒大小、表面形貌及平整度等,进而影响 CuI 薄膜光电性质(电阻率、透光性等)。此外,γ-CuI 的 p 型导电主要是由其偏离理想的化学计量比引入铜空位引起的。所以,铜膜碘化过程铜/碘比对所制备 CuI 薄膜的电学性能也有重要影响。为此,采取如表 1 所示交叉实验,寻求 CuI 薄膜的最佳生长参数。

为了考察碘化过程中碘量对 CuI 薄膜的影响,先大幅改变铜/碘质量比。图 2(a~c)为不同铜碘比碘化得到的 CuI 薄膜的 SEM 照片。图 2(a)中 CuI 晶粒细小而杂乱,薄膜表面并不平整;图 2(b)中晶粒大小均匀,薄膜较平整,部分颗粒呈现三角状;图 2(c)中存在较大的颗粒,半数以上的颗粒超过 1 μm,还存在很多细小的颗粒,同时表面有非常多的气孔,因而表面非常粗糙。由于该实验中,反应容器是由两个直径不同的表面皿相扣构成的,不是完全密封,碘蒸气压基本是大气压。故上述 CuI 薄膜形貌差异主要是由于碘蒸气的供应量不同引起的,具体原因有待于进一步深入研究。图 2(d)为相应 CuI 薄膜的 XRD 图谱,所有的衍射峰均属于 γ-CuI(JCPDS 06-0246),且(111)峰最强。这是由于(111)面是立方结构的能量最低面,根据能量越低越稳定的原则,CuI 薄膜呈现明显的(111)择优取向,与图 2(b)中晶粒呈三角形的结果相一致。图 2(e)是对应 CuI 薄膜的透过光谱,当铜膜和碘质量比为 1:10 时,CuI 薄膜

在可见光范围的透过率约为 70%,主要是由于 CuI 晶粒尺寸较均匀,大部分呈有规律的三角状,有利于光传播,且表面平整,散射作用小。当铜膜和碘质量比为 1:1 和 1:100 时,CuI 薄膜的透过率分别下降到 40%和 50%。

表 2 是不同铜/碘比生长条件下制备的 CuI 薄膜的 Hall 测量结果。所有样品的 Hall 系数均为正,因此碘化亚铜是典型的 p 型半导体。尽管碘铜比变化范围较大,但 CuI 薄膜电阻率变化并不大。这主要是由于碘化过程铜碘反应并不是在密闭反应室内进行的,不同碘量碘蒸发后形成的蒸汽压变化很小,因而其反应动力学变化不大。因此,以下研究选择铜碘比为 1:10,该铜碘比足以保证铜膜的充分反应,着重探讨碘化时间和温度的影响。

图 3 是不同碘化反应时间和反应温度所制备 CuI 薄膜的典型 SEM 照片。常压下,碘的熔点为 113.7℃,因此实验设定铜碘反应从 120℃开始。当反应时间为 30 min 时,如图 3((b), (d)),较高的铜碘反应温度(160℃)会导致碘化亚铜生长速度较快,薄

表 1 铜膜碘化过程实验参数表

Table 1 Growth condition of iodination of copper film			
Sample No.	Reaction time/min	Reaction temperature/℃	Cu/I ratio
1	15	120	1:1
2	30	120	1:1
3	45	120	1:1
4	60	120	1:1
5	30	120	1:1
6	30	140	1:1
7	30	160	1:1
8	30	180	1:1
9	30	140	1:1
10	30	140	1:10
11	30	140	1:100

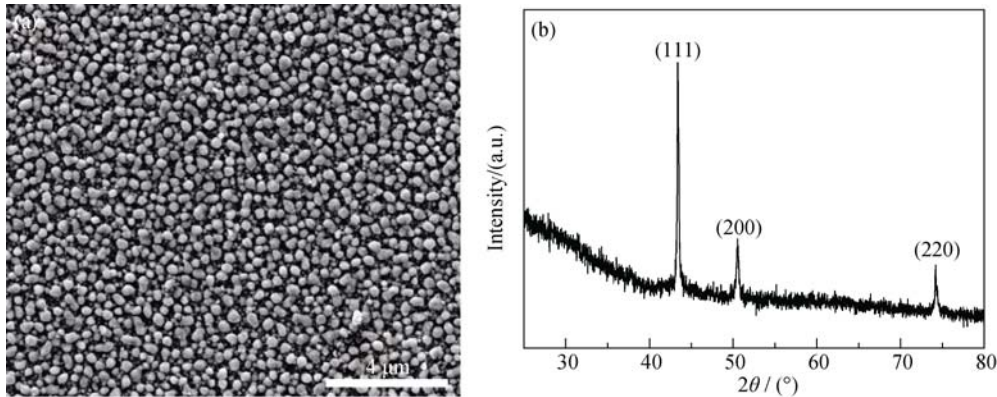


图 1 优化真空沉积制备条件下,所制备铜薄膜的(a)SEM 照片和(b) XRD 图谱

Fig. 1 (a) SEM image and (b) XRD pattern of copper film grown under optimized vacuum thermal deposition condition

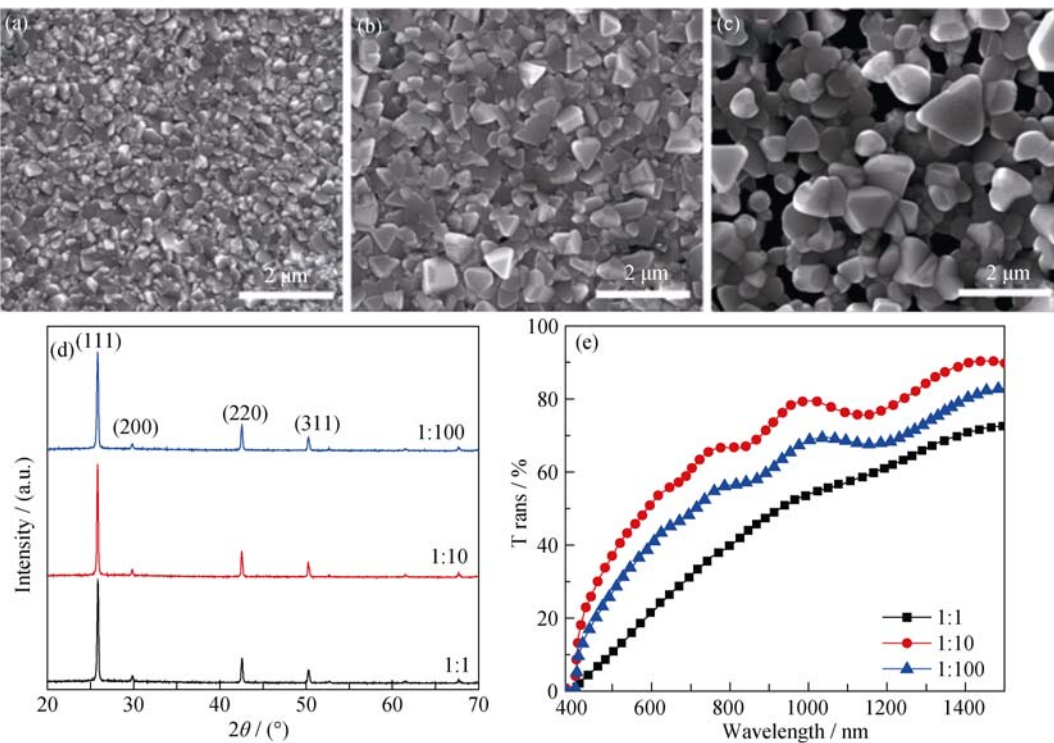


图 2 不同铜/碘比碘化得到的 CuI 薄膜的 SEM 照片(a~c)及其对应的 XRD 图谱(d)和透过光谱(e)  
Fig. 2 SEM images of CuI films deposited with different Cu/I ratios and corresponding XRD patterns and optical transmission spectra (a) 1:1, (b) 1:10, (c) 1:100

表 2 不同铜/碘比碘化制备 CuI 薄膜的霍尔测试结果

Table 2 Hall effect data of CuI films grown with different Cu/I ratios

Cu/I ratio	Resistivity/( $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )	Mobility/( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1:1	8.9	8.6
1:10	8.2	13.5
1:100	11.1	1.5

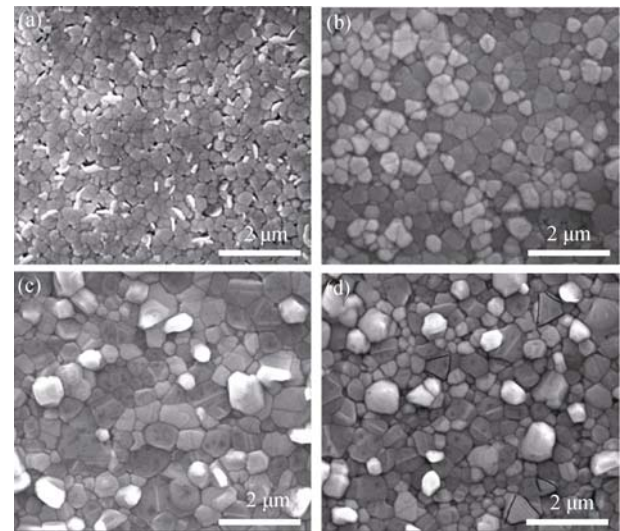


图 3 不同碘化时间和碘化温度制备的 CuI 薄膜表面的 SEM 照片  
Fig. 3 Surface morphology SEM images of CuI films grown under different iodination temperature and iodination time (a) 15 min, 120 °C; (b) 30 min, 120 °C; (c) 45 min, 120 °C; (d) 30 min, 160 °C

膜中碘化亚铜小晶粒排列趋向性变差, 如图 3(d)所示。而且, 碘化温度较高时, 薄膜表面有较大的颗粒, 增加了薄膜粗糙程度, 表面光散射使其透光性能也略有下降, 如图 4(a)所示。另一方面, 碘化温度较高时, 由于 CuI 薄膜与玻璃衬底的热膨胀系数不同, 碘化完成后薄膜和基底的收缩程度将不同, 导致薄膜与衬底界面结合不好, 影响薄膜透光性。因此, 最优铜碘反应温度选定为 120 °C。在该温度下, 随着碘化反应时间的延长, 碘化亚铜晶粒逐步长大, 且薄膜越来越致密, 如图 3((a), (b))所示。但是碘化时间过长(图 3(c)), 薄膜表面会出现较大晶粒, 表面变粗糙。图 4(b)是相应的透射光谱。当碘化时间小于 30 min 时, 透过率随着反应时间的延长而增大, 这主要是由于短时间内, 碘铜反应不完全, 碘化亚铜小晶粒尚未长大, 薄膜较为粗糙; 当碘化时间达到 30 min 时, 碘单质和铜膜反应的比较完全, 表面平整, 透光性最好; 当碘化时间大于 30 min 时, 透过率随着碘化时间的增长而下降, 主要是由于随着碘化时间增长, 较大的 CuI 颗粒富集在薄膜表面, 引起表面散射增强。

表 3 是不同碘化时间和碘化温度制备的 CuI 薄膜的 Hall 测量结果。由于铜碘比固定, 所制备薄膜的载流子浓度变化不大( $\sim 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ), 故薄膜的导电率主要受载流子迁移率影响。当碘化时间和反应



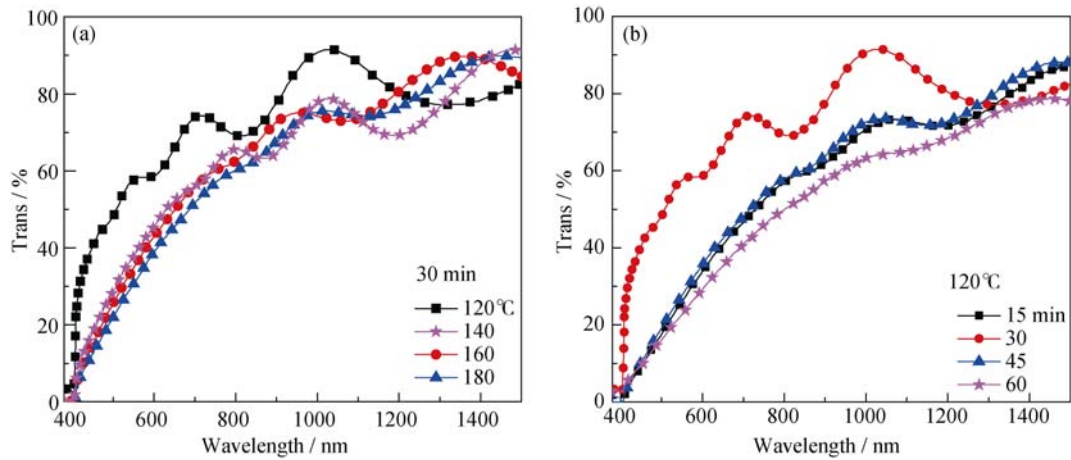


图 4 铜/碘质量比为 1:10 时, 不同碘化时间(a)及不同碘化温度(b)制备条件下 CuI 薄膜的透射光谱

Fig. 4 Influence of iodination temperature (a) and iodination time (b) on the transmission property of CuI film with Cu/I ratio of 1:10

表 3 不同碘化时间和碘化温度制备的碘化亚铜薄膜的霍尔测试结果

Table 3 Hall effect data of CuI films grown under different iodination temperature and time

Iodination time/temperature	Resistivity/ ( $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )	Mobility/ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
15 min/120 °C (I)	9.9	14.9
30 min/120 °C (II)	4.4	29.6
45 min/120 °C (III)	7.1	17.1
30 min/160 °C (IV)	13.9	9.5

温度分别为 30min 和 120 °C 时, 所生长的 CuI 多晶薄膜晶粒排列最为整齐(图 3(b)), 因而晶界散射最弱, 所以 CuI 多晶薄膜的载流子迁移率最高, 电阻率最小( $4.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )。

2.2 CuI 薄膜用作空穴传输层的钙钛矿电池性能

图 5((a), (b))是所组装的 FTO/CuI/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag 钙钛矿电池的结构示意图和断面 SEM 照片, 属于典型的 P-i-N 型异质结电池。CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜作为吸光层, p 型碘化亚铜层(约为 150 nm)和 n 型 PCBM 分别作为空穴传输层和电子传输层。FTO 导电玻璃和银电极分别作为上电极(衬底)及下电极, 与外电路连接。图 5(c)是利用不同碘化亚铜薄膜组装的钙钛矿电池的电流密度-电压曲线, 与之相对应的开路电压( $V_{\text{OC}}$ )、短路电流密度( $J_{\text{SC}}$ )、填充因子( $FF$ )及光电转换效率( $\eta$ )如表 4 所示。由表 4 可以看出, 采用相同的电池组装工艺, 电池的开路电压变化不大, 碘化亚铜薄膜电性能主要影响短路电流密度和填充因子。采用电阻率较小、透过率较高的碘化亚铜薄膜所制备的反型电池样品的光电转化效率

最大为 8.35%, 高于采用液相法制备介孔 FTO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/CuI/Au 正置结构钙钛矿电池的效率(6.02%)<sup>[14]</sup>, 也高于 FTO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/CuSCN/Au 结构的电池效率(6.4%)<sup>[16]</sup>。图 5(d)是四个电池对应的外量子效率(EQE)曲线。四个电池的光谱响应范围相同, 特征吸收边出现在 800 nm, 对应于钙钛矿 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 层的光吸收带边<sup>[17]</sup>。但是, 电池(II)的量子效率高于其他三种电池, 这是该种电池短路电流密度大于其它电池的原因, 此外, 与传统正置结构的 N-i-P 薄膜电池相比<sup>[18]</sup>, 本文所报道的 P-i-N 反型电池皆无明显的电流回滞现象。

电池的上述不同性能主要是由于碘化亚铜薄膜空穴传输层的光学、电学性质不同引起的。理论上, P-i-N 型电池的开路电压( $V_{\text{OC}}$ )是光照时 p/n 半导体的准费米能级( $E_{\text{Fn}}/E_{\text{Fp}}$ )之差, 即  $V_{\text{OC}} = E_{\text{Fn}} - E_{\text{Fp}}$ <sup>[19]</sup>。但是, 实际太阳能电池都会有并联电阻( $R_{\text{sh}}$ )和串联电阻( $R_{\text{s}}$ )<sup>[20]</sup>, 并联电阻主要是由异质结电池的界面性质决定的, 影响电池的漏电流, 进而影响电池开路电压。由于 FTO/CuI/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag 型电池主要采用气相法组装, 电池的界面性质变化不大, 故开路电压变化较小。当电流不为零时, 电池串联电阻主要影响电池的短路电流密度。从图 5(c)可以看出, 电阻率较大的碘化亚铜薄膜作为空穴传输层时, 钙钛矿电池的短路电流密度较小。此外, 电池工作时, 串联电阻会在输出端产生一个压降( $IR_{\text{s}}$ ), 对填充因子也有影响。对于本实验中的反型钙钛矿电池, CuI 薄膜的光透过率会直接影响钙钛矿层对入射光的吸收, 进而反映在器件的短路电流密度与外量子效应上, 采用透光性高的碘化亚铜薄膜对提高器件的光电流至关重要。

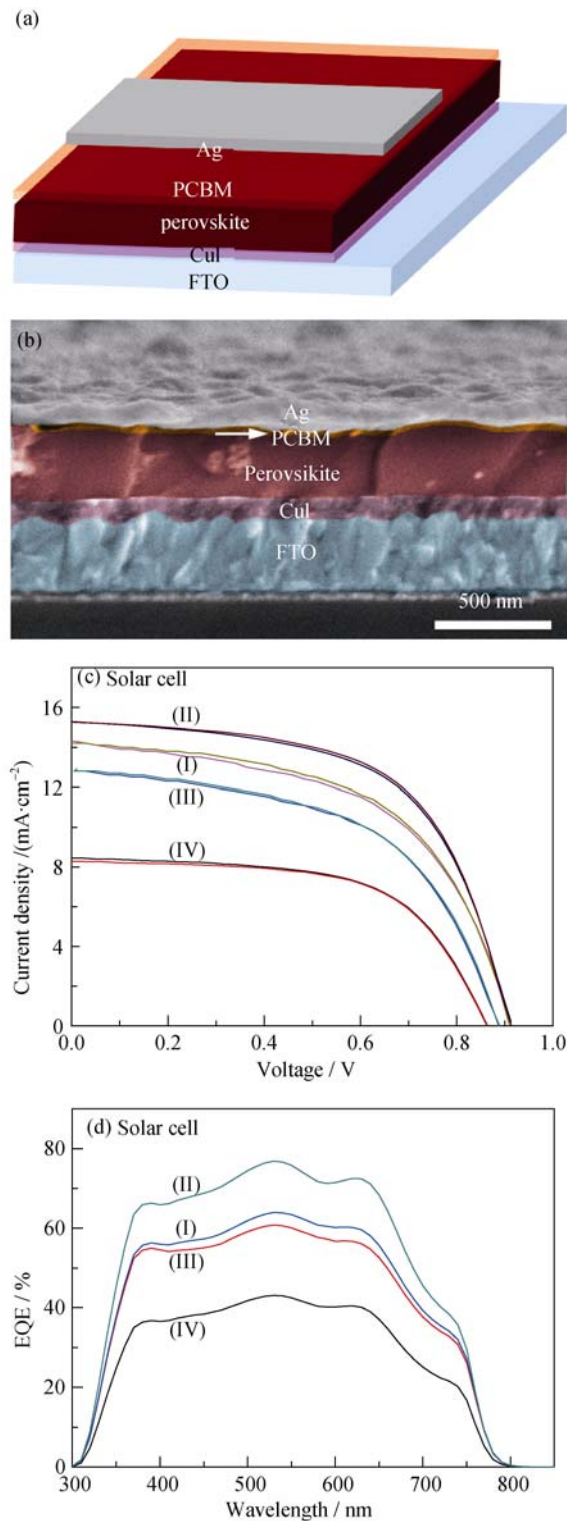


图 5 (a)基于 CuI 薄膜的钙钛矿电池结构示意图及(b)对应断面 SEM 照片。用不同碘化亚铜薄膜作为空穴传输层的钙钛矿电池的电流密度-电压曲线(c)和外量子效率曲线(d)

Fig. 5 (a) Schematic diagram and (b) typical SEM image of CuI film based planar perovskite solar cell. (c) Current density-voltage ( $J$ - $V$ ) characteristic curves and (d) EQE curves of the perovskite solar cells assembled with different CuI films as hole transporting layers. Curves labeled with (I-IV) correspond to samples (I-IV) in Table 3 grown under different iodination temperature and time

表 4 不同碘化亚铜薄膜用作空穴传输层时钙钛矿电池的性能参数

Table 4 Corresponding photovoltaic properties of perovskite solar cells (I-IV) with different CuI as hole transporting layer

Devices	$V_{OC}/V$	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	$FF/\%$	$\eta/\%$
I	0.92	14.26	53.73	7.05
II	0.93	15.33	58.51	8.35
III	0.89	12.84	54.01	6.17
IV	0.86	8.45	51.70	3.75

3 结论

采用操作简单、低成本的铜膜碘化法, 通过研究铜膜生长条件和碘化条件对 CuI 薄膜光电性能的影响, 获得了最佳的 CuI 薄膜制备条件, 制备了高透光性、低电阻率的 p 型 CuI 薄膜。以 CuI 薄膜为空穴传输层, 组装了 CuI/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM 反型平面钙钛矿电池, 研究了 CuI 薄膜光学、电学性能对钙钛矿电池性能的影响, 获得了 8.35% 的最高光电转换效率。本研究结果对研究低成本透明导电薄膜及无机高效率钙钛矿电池具有重要的参考价值。

参考文献:

[1] BÜHERE W, HÄLG W. Crystal structure of high-temperature cuprous iodide and cuprous bromide. *International Symposium on Solid Ionic and Ionic-Electronic Conductors*, 1977, **22(7)**: 701-704.

[2] MIYAKE S, HOSHINO S, TAKENAKA T. On the phase transition in cuprous iodide. *Journal of the Physics Society of Japan*, 1952, **7(1)**: 19-24.

[3] BOUHAFS B, HEIRECHE H, SEKKAL W, *et al.* Electronic and optical properties of copper halides mixed crystal CuCl<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>. *Physics Letters A*, 1998, **240(4/5)**: 257-264.

[4] BÄDEKER K. Über eine eigentümliche Form elektrischen Leitvermögens bei festen Körpern. *Annalen der Physik*, 1909, **334(8)**: 566-584.

[5] SCHEIN F L, VON WENCKSTERN H, GRUNDMANN M. Transparent p-CuI/n-ZnO heterojunction diodes. *Applied Physics Letters*, 2013, **102(9)**: 092109-1-4.

[6] ZHU B L, ZHAO X Z. Transparent conductive CuI thin films prepared by pulsed laser deposition. *Phys. Status Solidi A*, 2011, **208(1)**: 91-96.

[7] ZI M, LI J, ZHANG Z C, *et al.* Effect of deposition temperature on transparent conductive properties of  $\gamma$ -CuI film prepared by vacuum thermal evaporation. *Phys. Status Solidi A*, 2015, **212(7)**: 1466-1470.

[8] WANG H G, BAI X, WEI J Q, *et al.* Preparation of CuI particles

- and their applications in carbon nanotube-Si heterojunction solar cells. *Materials Letters*, 2012, **79**:106–108.
- [9] KUMARA G R A, TISKUMARA J K, RANASINGHE C S K, *et al.* Efficient solid-state dye-sensitized n-ZnO/D-358 dye/p-CuI solar cell. *Electrochimica Acta*, 2013, **94**: 34–37.
- [10] DAS S, CHOI J Y, ALFORD T L. P<sub>3</sub>HT:PC<sub>61</sub>BM based solar cells employing solution processed copper iodide as the hole transport layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015, **133**: 255–259.
- [11] WANG YAN-XIANG, LUO JUN, GUO PING-CHUN, *et al.* Application and development of hybrid perovskite materials in the field of solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(7)**: 673–682.
- [12] YANG YING, GAO JING, CUI JIA-RUI, *et al.* Research progress of perovskite solar cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(11)**: 1131–1138.
- [13] YAACOBI-GROSS N, TREAT NEIL D, PATTANASATTAYAVONG P, *et al.* High-efficiency organic photovoltaic cells based on the solution-processable hole transporting interlayer copper thiocyanate (CuSCN) as a Replacement for PEDOT: PSS. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5(3)**: 1401529–1–7.
- [14] CHRISTIANS J A, FUNG R C M, KAMAT P V. An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. improved hole conductivity with copper iodide. *Journal of American Chemical Society*, 2014, **136(2)**: 758–764.
- [15] SNAITH H J, ABATE A, BALL J M, *et al.* Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, **5**: 1511–1515.
- [16] CHAVHAN S, MIGUEL O, GRANDE H J, *et al.* Organo-metal halide perovskite-based solar cells with CuSCN as the inorganic hole selective contact. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(32)**: 12754–12760.
- [17] STRANKS S D, EPERON G E, GRANCINI G, *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, **342(6156)**: 341–344.
- [18] KIM H S, PARK N G. Parameters Affecting I–V hysteresis of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells: effects of perovskite crystal size and mesoporous  $\text{TiO}_2$  layer. *Journal of Physical Chemistry Letter*, 2014, **5(17)**: 2927–2934.
- [19] ZHOU H, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, **345(6196)**: 542–546.
- [20] SHI J J, DONG J, LV S T, *et al.* Hole-conductor-free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: High efficiency and junction property. *Applied Physics Letter*, 2014, **104(6)**: 063901–1–4.