

doi:10.3788/gzxb20184709.0916004

# 大尺寸 MAPbI<sub>3</sub> 单晶的制备及光电性能研究

张婵婵<sup>1,2</sup>, 张方辉<sup>1</sup>, 丁利苹<sup>1</sup>, 朱晓婷<sup>2</sup>, 李荣金<sup>2</sup>

(1 陕西科技大学 电气与信息学院 陕西省平板显示技术工程研究中心, 西安 710071)

(2 天津大学 理学院 天津市分子光电科学重点实验室, 天津 300072)

**摘 要:**采用两步气相沉积法制备了大尺寸(150 μm 左右)高质量的 MAPbI<sub>3</sub> 单晶, 并通过衬底表面修饰来调控晶体的成核位置. 从衬底温度、载气流速、时间效应等方面系统探究了影响 PbI<sub>2</sub> 晶体生长的因素. 结果表明: 该晶体生长的最优条件分别对应为 350 °C、20 sccm、20 min. 将 MAPbI<sub>3</sub> 单晶放置在空气中 50 天后, 其 X 衍射特征峰没有明显变化. 最后分析该器件的光电特性, 发现其开关比高达 10<sup>4</sup>, 响应度为 3.8×10<sup>4</sup> A/W, 且具有较快的响应速度(上升时间: 0.03 s; 下降时间: 0.15 s). 该 MAPbI<sub>3</sub> 单晶光电探测器将在光电学领域有非常良好的应用.

**关键词:** 甲胺基碘化铅单晶; 大尺寸; 高质量; 光电探测器; 响应度

中图分类号: O472; O782

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)09-0916004-8

## Preparation and Optoelectronic Properties of Large-scale MAPbI<sub>3</sub> Single Crystals

ZHANG Chan-chan<sup>1,2</sup>, ZHANG Fang-hui<sup>1</sup>, DING Li-ping<sup>1</sup>, ZHU Xiao-ting<sup>2</sup>, LI Rong-jin<sup>2</sup>

(1 Shaanxi Province Flat Panel Display Technology Engineering Research Center, College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710071, China)

(2 Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Science, Department of Chemistry and School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** A large size (about 150 μm) high quality MAPbI<sub>3</sub> single crystals have been grown by modifying the surface of the substrate to control the nucleation position. Furthermore, the growth factors of PbI<sub>2</sub> crystals was studied systematically, mainly including substrate temperature, flow rate of carrier gas, time effect. The results showed that the best conditions for the crystal growth correspond to 350 °C, 20 sccm and 20 min. In addition, the perovskite single crystalline was measured by XRD when exposed to air for 50 days or more. Although the characteristic peaks were different in size, the crystal did not change as a whole. By analyzing the optoelectronic properties of device, we found that the switch ratio of device is up to 10<sup>4</sup>, and its responsivity is 3.8×10<sup>4</sup> A/W. In addition, the device shows a fast response (rise time: 0.03 s; fall time: 0.15 s). The above shows that our developed MAPbI<sub>3</sub> single crystal photodetector will have a very good application in the field of optoelectronics.

**Key words:** CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystal; Large scale; High quality; Photodetector; Responsivity

**OCIS Codes:** 160.5140; 160.6000; 310.1860; 310.3840; 310.6860

## 0 引言

有机-无机杂化钙钛矿因吸收系数高<sup>[1-2]</sup>, 电荷扩散长度大<sup>[3-4]</sup>, 载流子迁移率高<sup>[5-6]</sup>, 激子束缚能低<sup>[7-8]</sup>等

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61674116), 国家重点研发计划(No. 2016YFA0202300)和陕西省自然科学基金(No. 2016JQ622)资助

第一作者: 张婵婵(1991-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机无机杂化钙钛矿光电探测性能. Email: 120184629@qq.com

导师(通讯作者): 张方辉(1966-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为有机电致发光器件和 LED. Email: zhangfanghui@sust.edu.cn

收稿日期: 2018-03-18; 录用日期: 2018-04-04

<http://www.photon.ac.cn>

诸多优点而被广泛应用于太阳能电池<sup>[9-11]</sup>,激光<sup>[2]</sup>,发光二极管<sup>[12]</sup>,光电探测器<sup>[13-15]</sup>,晶体管<sup>[16-17]</sup>等. 但因其具有优异性能的机理仍然不能得到清楚地解释,所以近几年来该类材料的单晶器件的研究成为了解半导体中电荷传输机制的重要课题. 因单晶具有高纯度,长程有序分子堆积和无晶界等薄膜无可比拟的优势,且结构缺陷小,可以建立高性能的器件.

许多小组开始研究杂化钙钛矿单晶的生长方法. 最先溶液法是制备具有不同形貌钙钛矿的最常用的方法,例如纳米线,量子点等. 可以通过调节表面活性剂来控制晶体的生长过程,从而得到不同形貌的杂化钙钛矿. 重要的是我们想获得杂化钙钛矿纳米片. TYAGI 等<sup>[18]</sup>通过胶体合成法得到单层较厚的二维甲胺铅溴钙钛矿(MAPbBr<sub>3</sub>),但由于量子限制与三维块体钙钛矿相比激子吸收存在明显的蓝移,随后 SICHERT 等<sup>[19]</sup>通过控制有机阳离子的比例制备出具有不同厚度的二维杂化钙钛矿纳米片,这无疑是对单晶的一个质的突破. Fu 等<sup>[20]</sup>研究了晶体生长的机械学,认为晶体的生长可能涉及两个过程,即界面反应或溶解-重结晶的过程. 因此 Shamsi 等<sup>[21]</sup>重点调整晶体的横向尺寸,他们通过调控长短配体的比例来调节有机阳离子链的长短. 但某些表面活性剂影响二维材料的固有性质. 因此为了获得高质量的二维材料,研究者又采用了化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD),范德瓦儿斯外延法来制备钙钛矿晶体. Ha 等首次报道了用两步法合成杂化钙钛矿纳米片<sup>[22]</sup>. 最初他们通过范德瓦儿斯外延法在云母基底上制备了 MAPbI<sub>3</sub> 纳米片,晶体尺寸范围为 5~30 μm 之间. 之后, WANG 等进行 MAPbI<sub>3</sub> 纳米片的图案化生长<sup>[7]</sup>,他们将碘化铅(PbI<sub>2</sub>)微孔板沉积在图案化的基板上,然后在甲基碘化胺(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I, MI)蒸气下制备钙钛矿阵列. 刘等做了类似的工作<sup>[6]</sup>,不同的是他们使用单层氮化硼作为 Si 衬底和钙钛矿阵列之间的缓冲层,氮化硼可以提供晶核更易获得纳米片. 牛等<sup>[23]</sup>采用 CVD 法成功的在 SiO<sub>2</sub> 衬底上生长出小型纳米片,从而有效地促进了钙钛矿的基础研究. 但由于晶体横向尺寸受限,抑制了高质量单晶在许多光电性能的应用. 因此本文采用 CVD 法在修饰后的 SiO<sub>2</sub> 衬底上原位生长晶体,通过减小纳米种子体系的吉布斯自由能<sup>[24]</sup>来促进晶体的生长. 获得了大而薄的二维 MAPbI<sub>3</sub> 晶体,并对其进行光电性能的应用.

本文研究的主要目的是通过 CVD 法更好地理解二维 MAPbI<sub>3</sub> 晶体生长机制. 通过优化晶体生长的影响因素,如温度、载气流速和反应时间等多种因素,制备出大面积,高质量的二维 MAPbI<sub>3</sub> 晶体. 因此本文提供了一种有效的生长大尺寸 MAPbI<sub>3</sub> 晶体的方法,对未来光电子学器件的应用提供有效的参考价值.

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

碘化铅(PbI<sub>2</sub>)、甲基碘化胺(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I, MI)、十八烷基三氯硅烷,均采购于北京百灵威科技有限公司. 去离子水、丙酮、异丙醇均采购于天津市化学试剂六厂. 正己烷、三氯甲烷均采购于天津市江天化工技术有限公司. 所有试剂均为分析纯.

### 1.2 衬底的准备

将依次用超纯水、异丙醇和丙酮清洗干净的 SiO<sub>2</sub>(300 nm)/Si 衬底放入氧等离子体中处理 15 min 后立即放入真空干燥箱,在硅片表面修饰十八烷基三氯硅烷(OTS)自组装单层膜. 最后分别用三氯甲烷、正己烷和丙酮洗涤修饰好的硅片,并用氮气吹干.

### 1.3 PbI<sub>2</sub> 的制备

称取一定量的 PbI<sub>2</sub> 粉末放入管式炉中的加热中心,并在加热中心下游的 7~8 cm 处放入 3 片处理后的硅片. 接着保持管式炉腔体中的压强为 0.35 Pa,载气流速为 25 sccm(含体积分数 5% 氢气的氩气),保持 30 min(目的是消除残留的空气). 然后通过调控真空阀将压强调为 250 Pa,晶体生长的衬底温度为 350℃,温度梯度 3℃/min,生长时间 20 min,从而制备出优质的 PbI<sub>2</sub> 晶体.

### 1.4 MAPbI<sub>3</sub> 的合成

将含有 MI 的石英舟放入管式炉中的加热中心. 再把生长好的 PbI<sub>2</sub> 硅片放置在离石英舟约 8~9 cm 的下游. 接下来和 PbI<sub>2</sub> 的制备步骤一致,唯一不同的是 MI 生长程序的设置,其温度为 140℃,反应时间为 140 min. 生长完成后,将 MAPbI<sub>3</sub> 晶体放入培养皿,存储到干燥箱中.

### 1.5 器件制备

通过热蒸发沉积法生长银(Ag)膜作为源、漏电极. 在 MAPbI<sub>3</sub> 单晶和蒸发源之间放置微米级的有机线

作为掩模板来获得所需特定形状的 Ag 电极薄膜. 蒸发时的真空度为  $2 \times 10^{-6}$  Pa 和沉积速率约 0.01 nm/s (速率慢是防止较高热辐射损坏单晶), 厚度为 50 nm. 器件的沟道长度  $L = 3 \mu\text{m}$ , 沟道宽度  $W = 12 \mu\text{m}$ . 得到的器件结构流程如图 1 所示.

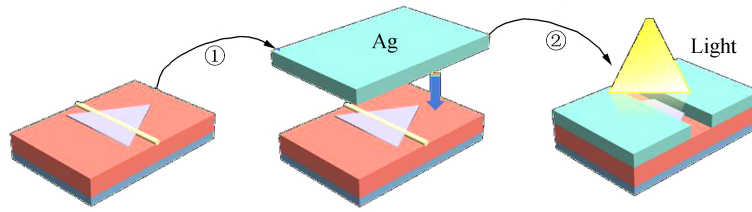


图 1 器件结构流程

Fig.1 Process of device structure

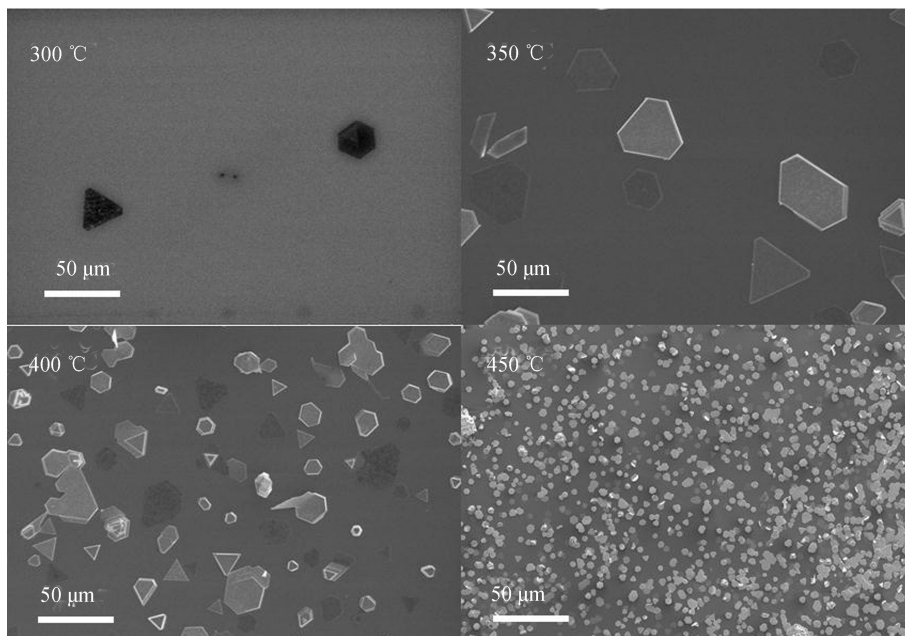
## 2 结果与分析

### 2.1 碘化铅的优化

本文采用简单的物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)法合成了 PbI<sub>2</sub> 的片状晶体, 虽然已经有关于 PbI<sub>2</sub> 晶体的 PVD 生长的报道<sup>[25]</sup>, 但没有对晶体生长影响因素进行系统地研究. 晶体结构的形态主要取决于成核, 取向和反应条件, 反应条件主要包括衬底温度、生长时间和载气流速等.

#### 2.1.1 衬底温度

衬底温度对晶体生长是非常关键的因素. 因温度与压强成正比关系, 所以为了更好地理解 PbI<sub>2</sub> 晶体在不同温度下的生长情况. 采用单一变量法, 如图 2 所示. 先对管式炉中的压强进行优化, 发现压强在 250 Pa 时有 PbI<sub>2</sub> 晶核出现(如图 2 左上角), 从而在此条件下来研究温度对晶体结构的影响. 从图 2 中可以看出不同的衬底温度下生长是不同的, 当衬底温度为 350°C 时, 生长的晶体是最好的. 这是因为在低温的时候, 还没有达到 PbI<sub>2</sub> 蒸气的分解, 只有极少 PbI<sub>2</sub> 分子将会沉积在硅片上; 当温度升高时, PbI<sub>2</sub> 晶体的成核密度迅速增多, 且生长尺寸随着温度升高而变小, 甚至会出现大片的晶体堆积变成多晶膜.

图 2 PbI<sub>2</sub> 单晶在不同衬底温度上的 SEM 图Fig.2 SEM images of obtained PbI<sub>2</sub> single crystal at different substrate temperatures

#### 2.1.2 载气流速

研究 PbI<sub>2</sub> 晶体在不同气体流速中晶体生长的光学显微镜图和对对应厚度的原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)图, 如图 3 所示. 从图 3 可见, 晶体的厚度范围分布在 7~300 nm 之间, 同时保持其他参

数相同,发现在 10 sccm 时,获得了厚而大的  $\text{PbI}_2$  晶体. 这是因为在水平的 PVD 中,只有少量的蒸汽逆向流动,分别在晶体和热源附近下降或上升,这导致衬底上的蒸气通过气体的边界层较少的冷凝,使  $\text{PbI}_2$  蒸气具有足够的停留时间与纳米种子相互作用,因此在较低的气体流速中晶体尺寸较大,但密度非常低. 由 NAM 等提出<sup>[26]</sup>,使用载气进行的蒸汽强制扩散比由浓度梯度驱动分子扩散更具有影响. 在这种平流状态下,源头下游通常存在最大  $\text{PbI}_2$  蒸气浓度和过饱和度. 随着载气流量的增加,过饱和度向下游方向移动,这意味着可以调节气体流速来改变  $\text{PbI}_2$  蒸气的过饱和度. 在 20 sccm 下,得到的结果最好,生长的  $\text{PbI}_2$  晶体的厚度可以控制在 30~87 nm 范围内. 这些结果表明,为了获得超薄晶体,可以借助气体流速来调节过饱和. 但当流速过高时,虽晶体的厚度超薄但尺寸变小且密度增大. 这是因为流速高,大部分挥发的  $\text{PbI}_2$  分子来不及与纳米种子相互作用而不能帮助它们成熟. 这些结果表明可以控制流速来调节晶体的厚度.

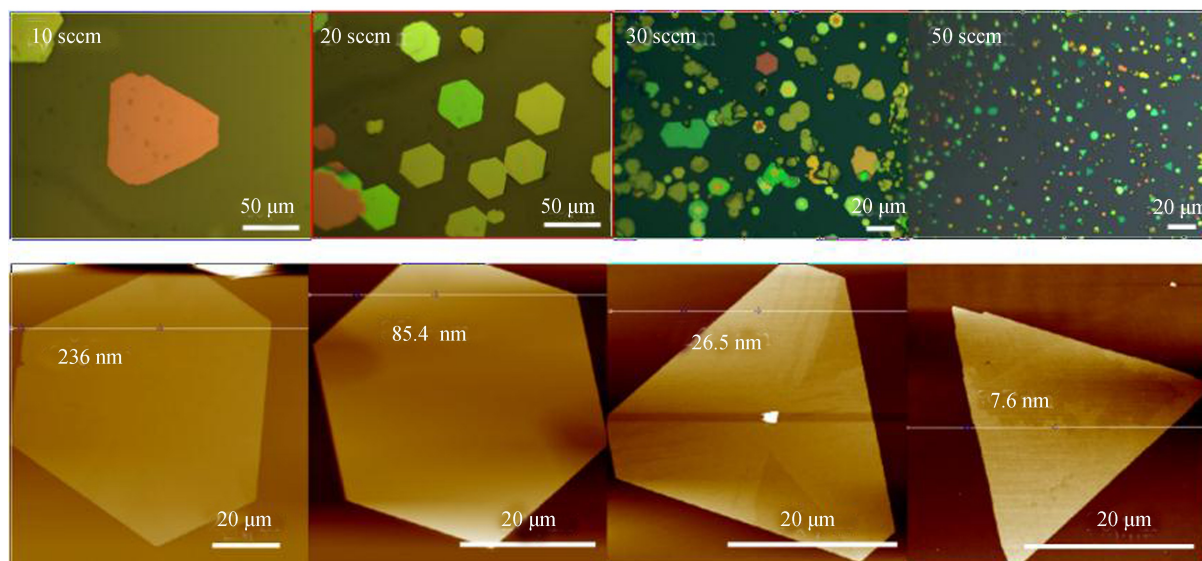
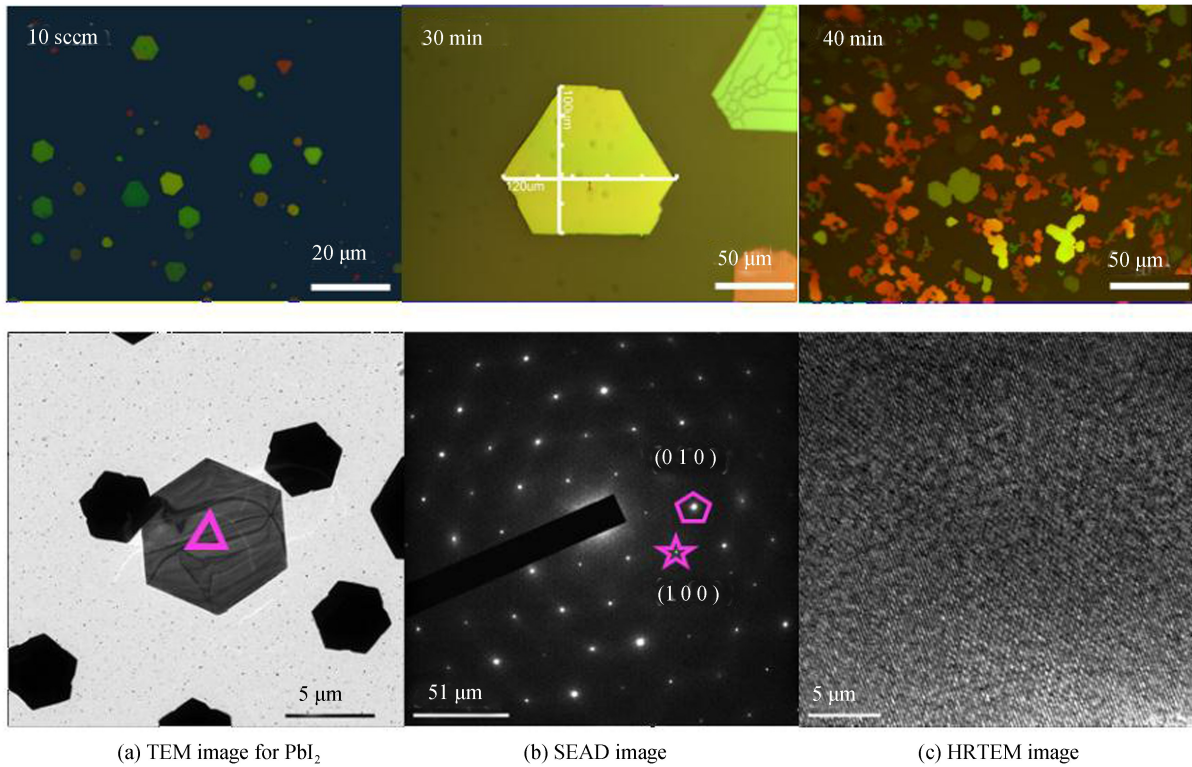


图 3  $\text{PbI}_2$  单晶在不同气体流速下的光学显微镜和 AFM 图

Fig.3 Optical and AFM images of obtained  $\text{PbI}_2$  single crystal with different gas flow

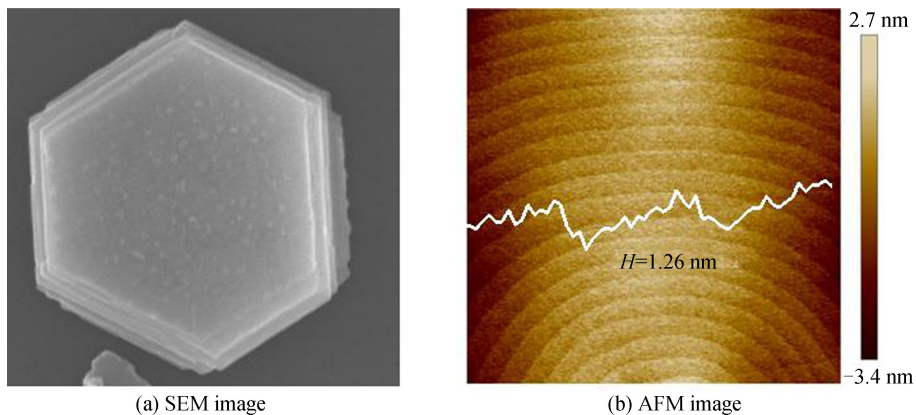
### 2.1.3 时间效应

从图 4 的不同生长时间可以看出,随着时间的推移, $\text{PbI}_2$  晶体的尺寸和厚度都会增加,也观察到  $\text{PbI}_2$  晶体结构主要是六边形. 从  $\text{PbI}_2$  晶体的选区电子衍射(Selected Area Electron Diffraction, SAED)和高分辨率的透射电镜(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)中可见,晶体具有六边形结构及一致的均匀衍射点且表面缺陷少,质量高,同时  $\text{PbI}_2$  晶体沿着  $c$  轴方向堆积. 通常具有最高原子堆积密度的晶面具有最低表面能. 因此  $\text{PbI}_2$  晶体在(001)面具有最低表面能,所以晶体生长过程中,优先在低能表面生长. 具有分层的晶面( $a$ - $b$  平面)的晶核主要平行于衬底表面生长. 所以在成核过程中, $\text{PbI}_2$  分子将会吸附在衬底表面受到载气流速向前生长,又因  $\text{PbI}_2$  分子与衬底间的范德华力相对较弱,而分子之间受到强的共价作用使得  $\text{PbI}_2$  总是易于边缘生长. 因此为了测试方便,对衬底表面做了 OTS 修饰,使其可以在衬底中心成核. 随着时间的增加  $\text{PbI}_2$  分子沿衬底表面生长的越大,尺寸可以达到 150  $\mu\text{m}$  以上. 但当时间越长时, $\text{PbI}_2$  的成核密度也会增加,使得  $\text{PbI}_2$  在快速沉积生长的过程中会吸附其他的分子而导致高密度堆积的纳米片生成. 甚至在时间超过 30 min 后, $\text{PbI}_2$  晶体结构受到破坏逐渐转变为无定型薄膜.

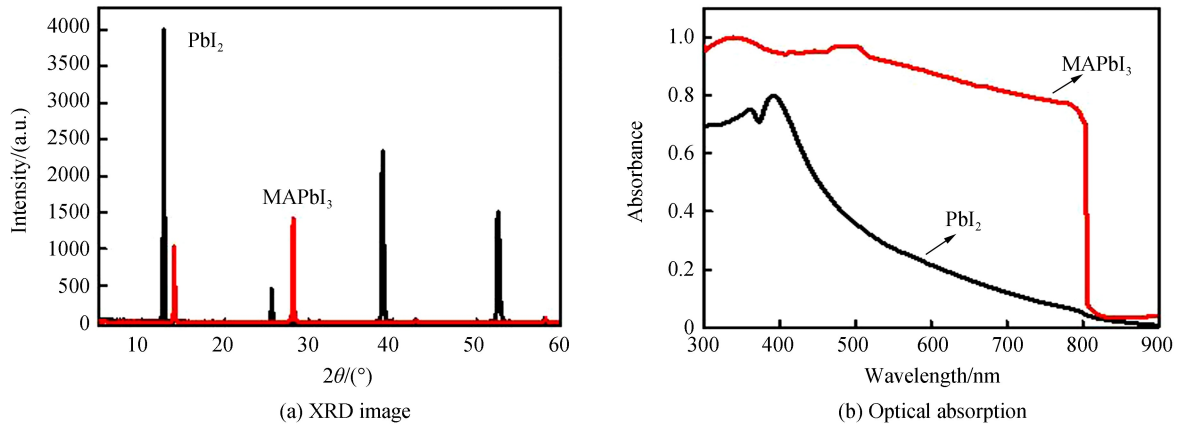
图4 PbI<sub>2</sub>单晶在不同生长时间下的光学显微镜和 TEM 图Fig.4 Optical and TEM images of obtained PbI<sub>2</sub> single crystal at different deposition times

## 2.2 MAPbI<sub>3</sub> 的表征

为了证明 PbI<sub>2</sub> 是否完全转化成 MAPbI<sub>3</sub> 晶体,分别通过 AFM 和 XRD 进行判断,如图 5 所示. 从图 5(a) 中可以看出固-气界面反应后晶体表面与 PbI<sub>2</sub> 表面相比粗糙度变大,表面上存在些许的小颗粒,并对其表面进行 AFM 扫描. 从图 5(b) 中可见钙钛矿晶体表面是等间距的层状结构,且每层之间的距离为 1.26 nm. 这与之前的文献报道相一致<sup>[22]</sup>. 同时也说明了 PbI<sub>2</sub> 已经完全转化为钙钛矿晶体.

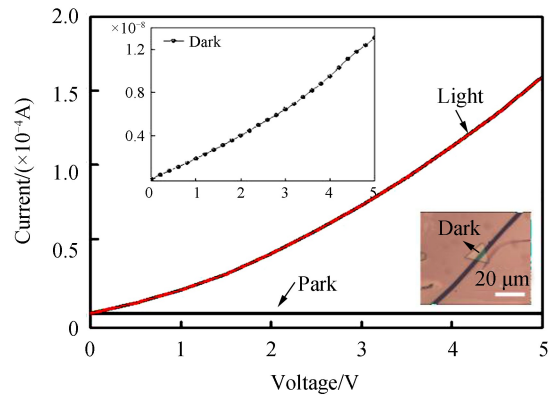
图5 MAPbI<sub>3</sub>单晶的表面形貌图Fig.5 Surface morphology of MAPbI<sub>3</sub> single crystal

为了进一步地证明,分别测试了 MAPbI<sub>3</sub> 晶体的 XRD 和紫外可见吸收光谱,如图 6 所示. 从图 6(a) 的 XRD 图中可以看出的 PbI<sub>2</sub> 特征峰是 12.7°, 25.6°, 38.8°, 52.7°. 经过与 MI 反应后,发现 PbI<sub>2</sub> 晶体的特征峰消失,并且有新的峰值出现,分别为 13.7°, 28.3°, 32°, 42.7°, 58.2°, 与之前文献中报道的数据一致<sup>[22]</sup>. 因此,证实了钙钛矿已经成功被转化. 同时从图 6(b) 的紫外可见吸收光谱图中可以看出,成功转化后的钙钛矿在可见光中的吸收能力远远高于 PbI<sub>2</sub>,且 PbI<sub>2</sub> 只在波长为 300~500 nm 之间有吸收能力,而钙钛矿却在整个可见光内均有较高的吸收系数,其中在测试的过程中 PbI<sub>2</sub> 和 MAPbI<sub>3</sub> 晶体的厚度均大致为 150 nm.

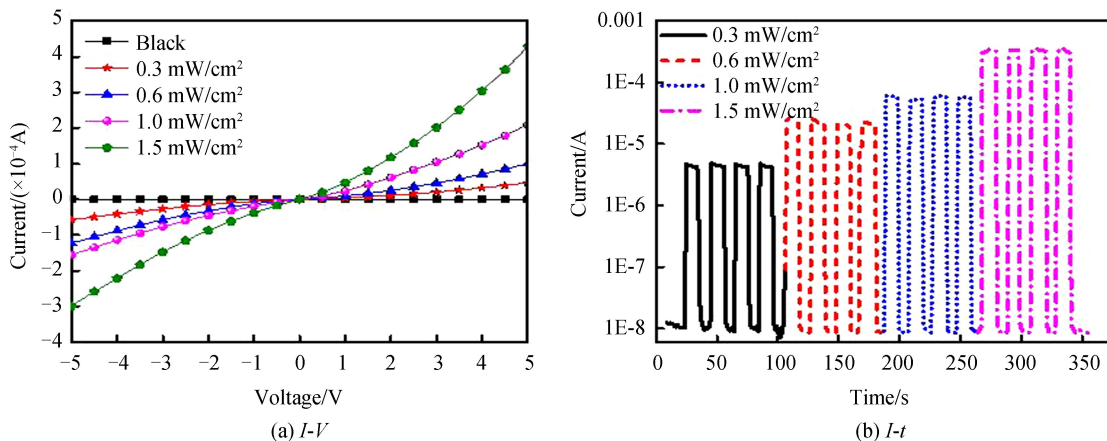
图6 MAPbI<sub>3</sub>单晶的XRD和吸收光谱图Fig.6 XRD and optical absorption of MAPbI<sub>3</sub> single crystal

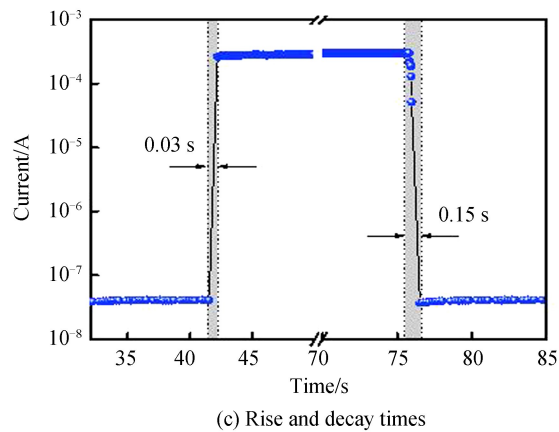
### 2.3 光电性能的研究

为了验证高质量、窄沟道的 MAPbI<sub>3</sub> 晶体具有高的光电探测性能, 研究钙钛矿的  $I$ - $V$  特性曲线, 如图 7 所示. 右下角插入的是 MAPbI<sub>3</sub> 晶体光电探测器件的光学显微镜图. 从图 7 可见在白光光照强度为  $313 \text{ mW/cm}^2$  下, 偏置电压为  $5 \text{ V}$  时, 光电流迅速从  $1.2 \times 10^{-8} \text{ A}$  变为  $1.6 \times 10^{-4} \text{ A}$ , 开关比大于  $10^4$ . 这是因为: 1) MAPbI<sub>3</sub> 受到光激发所产生的激子能快速有效地在钙钛矿层与金属界面处发生电荷分离, 电子转移到阴极, 空穴转移到阳极, 又因器件沟道较窄, 所以电子在快速转移的过程中远高于复合的速率, 从而在金属电极处收集大量的电荷而导致光电流迅速提高. 2) MAPbI<sub>3</sub> 晶体表面光滑, 缺陷小, 无晶界, 更有利于增加载流子的扩散距离, 从而降低载流子的复合率, 极大地提高了光电性能.

图7 MAPbI<sub>3</sub>单晶的  $I$ - $V$  曲线图Fig.7  $I$ - $V$  characteristics of the MAPbI<sub>3</sub> single crystal

同时测试了在波长为  $550 \text{ nm}$  下不同光照强度的光电特性, 如图 8 所示. 从图 8(a) 中可见光电流随着光照强度的增加而增大, 这表明 MAPbI<sub>3</sub> 单晶和 Ag 电极之间具有良好的欧姆接触, 并且具有优异的光电特性. 在最强的光照下该器件的响应度(定义为单位入射光功率与所产生的平均光电流之比,  $R$ )为  $3.8 \times 10^4 \text{ A/W}$ . 从图 8(b) 的  $I$ - $t$  曲线中可见钙钛矿晶体在光照条件下的光电流随着时间的变化非常稳定. 此外, 光照强度为  $0.3 \text{ mW/cm}^2$  时, 钙钛矿晶体具有更大的光响应和更快的响应速度(定义达到最大光电流的 90% 所需的时间



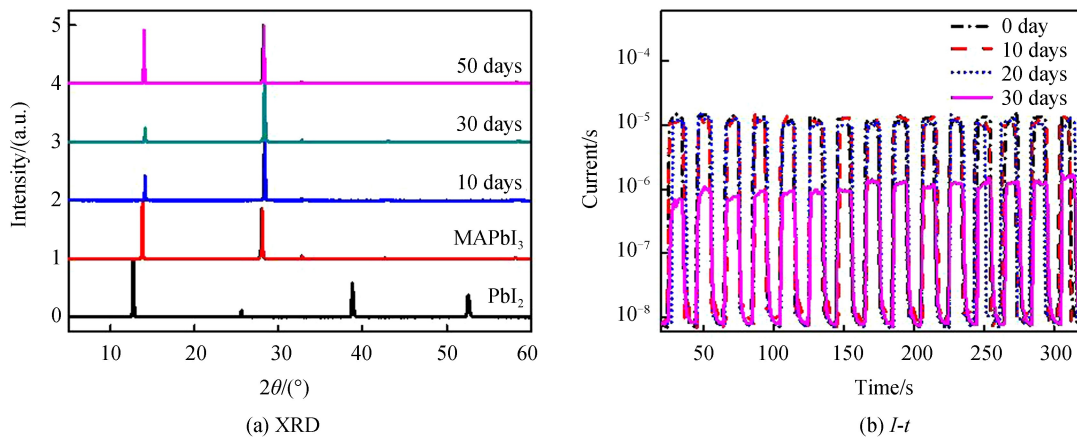


(c) Rise and decay times

图 8 MAPbI<sub>3</sub>单晶的光电性能Fig.8 Photoelectric properties of MAPbI<sub>3</sub> single crystal

为上升时间,定义下降到最大光电流的 10%所需的时间为下降时间,图 8(c))上升时间是 0.03 s,下降时间为 0.15 s.

为了证明 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿单晶具有非常好的稳定性,分别对该单晶进行晶体结构和光电性能测试. 从图 9(a)的 XRD 图可见(黑色线代表 PbI<sub>2</sub>,彩色线代表 MAPbI<sub>3</sub>单晶),将晶体放置在干燥箱数天后,MAPbI<sub>3</sub>单晶的特征峰仍没有变化,只是峰值略有差异,这是因为在测试过程中晶体方向位置不一致所导致的;只有在 50 天后有部分 PbI<sub>2</sub>的特征峰出现,但主要呈现钙钛矿的衍射峰,因此可以看出该晶体在空气中可以稳定的存在. 从图 9(b)的  $I-t$  特性曲线可以看出在偏压为 5 V 时(光照强度为 0.6 mW/cm<sup>2</sup>),经过 20 天后,该器件的光电流仍然保持非常稳定的值,没有衰减的趋势;但在 30 天测试时,光电流整体有所下降,这说明在不断光照下加速了晶体的破坏,使得 MAPbI<sub>3</sub>单晶的表面缺陷增多.



(a) XRD

(b)  $I-t$ 图 9 MAPbI<sub>3</sub>单晶的稳定性Fig.9 Stability of MAPbI<sub>3</sub> single crystal

### 3 结论

通过 CVD 法成功地生长了高质量、大尺寸的 MAPbI<sub>3</sub>单晶,并对晶体生长条件的影响因素进行系统地研究,总结出了晶体生长的最佳条件. 同时制备的光电探测器件的开关比大于 10<sup>4</sup>,响应度为 3.8×10<sup>4</sup> A/W 和较快的响应速度,其上升时间为 0.03 s,下降时间为 0.15 s. 这种基于 MAPbI<sub>3</sub>单晶的光电探测器具有良好的稳定性和优异的性能,在未来的光电子器件中有很大的应用前景.

#### 参考文献

- [1] CHENG Zi-yong, LIN Jun. Layered organic-inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering[J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2010, **12**(10): 2646-2663.
- [2] ZHANG Qing, HA Son-tung, LIU Xin-feng, *et al.* Room-temperature near-infrared high-Q perovskite whispering-

- gallery planar nanolasers[J]. *Nano Letters*, 2014, **14**(10): 5995-6001.
- [3] SHI Dong, ADINOLFI V, COMIN R, *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals[J]. *Science*, 2015, **347**(6221): 519-533.
- [4] YANG Meng-jin, ZHANG Tai-yang, SCHULZ P, *et al.* Facile fabrication of large-grain  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  films for high-efficiency solar cells via  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ -selective Ostwald ripening[J]. *Nature Communications*, 2016, **7**(12305): 1-9.
- [5] XING Jun, LIU Xin-feng, ZHANG Qing, *et al.* Vapor phase synthesis of organometal halide perovskite nanowires for tunable room temperature nanolasers[J]. *Nano Letters*, 2015, **15**(7): 4571-4578.
- [6] LIU Yu-cheng, YANG Zhou, CUI Dong, *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]. *Advanced Materials*, 2015, **27**(35): 5176-83.
- [7] WANG Yi-ping, SHI Yun-feng, XIN Guo-qing, *et al.* Two-dimensional van der waals epitaxy kinetics in a three-dimensional perovskite halide[J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, **15**(10): 4741-4749.
- [8] LIU Xin-feng, NIU Lin, WU Chun-yang, *et al.* Periodic organic inorganic halide perovskite microplatelet arrays on silicon substrates for room temperature lasing[J]. *Advanced Science*, 2016, **3**(11): 1600137-1600143.
- [9] XIAO Man-da, HUANG Fu-zhi, HUANG Wen-chao, *et al.* A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, **53**(37): 9898-9903.
- [10] BUSH K A, PALMSTROM A F, YU Z J, *et al.* 23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability[J]. *Nature Energy*, 2017, **2**(4): 17009-17016.
- [11] WANG Zhi-ping, LIN Qian-qian, CHMIEL F P, *et al.* Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D-3D heterostructured butylammonium caesium formamidinium lead halide perovskites[J]. *Nature Energy*, 2017, **2**(9): 17135-17145.
- [12] DENG Hui, DONG Dong-dong, QIAO Ke-ke, *et al.* Growth, patterning and alignment of organolead iodide perovskite nanowires for optoelectronic devices[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(9): 4163-4170.
- [13] HORVATH E, SPINA M, SZEKRENYES Z, *et al.* Nanowires of methylammonium lead iodide ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) prepared by low temperature solution-mediated crystallization[J]. *Nano Letters*, 2014, **14**(12): 6761-6767.
- [14] QIN Xiang, YAO Yi-fan, DONG Huan-li, *et al.* Perovskite photodetectors based on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2016, **11**(19): 2675-2679.
- [15] ZENG E, YUN B, TOSADO G A, *et al.* Solution-processed visible-blind UV-A photodetectors based on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  perovskite thin films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(15): 3796-3806.
- [16] CHIN X Y, CORTECCHIA D, YIN Jun, *et al.* Lead iodide perovskite light-emitting field-effect transistor[J]. *Nature Communications*, 2015, **6**(7383): 1-9.
- [17] LYASHENKO D, PEREZ A, ZAKA HIDOV A. High-resolution patterning of organohalide lead perovskite pixels for photodetectors using orthogonal photolithography[J]. *Physica Status Solidi A*, 2017, **1**(214): 1600302-1600309.
- [18] TYAGI P, ARVESON S M, TISDALE W A, *et al.* Colloidal organohalide perovskite nanoplatelets exhibiting quantum confinement[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**(10): 1911-1917.
- [19] SICHERT J A, TONG Y, MUTZ N, *et al.* Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets[J]. *Nano Letters*, 2015, **15**(10): 6521-6528.
- [20] FU Yong-ping, MENG Fei, ROWLEY M B, *et al.* Solution growth of single crystal methylammonium lead halide perovskite nanostructures for optoelectronic and photovoltaic applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(17): 5810-5818.
- [21] SHAMSI J, DANG Z, BIANCHINI P, *et al.* Colloidal synthesis of quantum confined single crystal  $\text{CsPbBr}_3$  nanosheets with lateral size control up to the micrometer range[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(23): 7240-7243.
- [22] HA Tung-ha, LIU Xin-feng, ZHANG Qing, *et al.* Synthesis of organic inorganic lead halide perovskite nanoplatelets: towards high-performance perovskite solar cells and optoelectronic devices[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, **2**(9): 838-844.
- [23] NIU W, EIDEN A, PRAKASH G, *et al.* Exfoliation of self-assembled 2D organic-inorganic perovskite semiconductors[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(17): 171111-171116.
- [24] WEHRENFENNIG C, EPERON G E, JOHNSTON M B, *et al.* High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2014, **26**(10): 1584-1589.
- [25] ZHONG Mian-zeng, HUANG Le, DENG Hui-xiong, *et al.* Flexible photodetectors based on phase dependent  $\text{PbI}_2$  single crystals[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(27): 6492-6499.
- [26] NAM C Y, THANM D. Effect of the polar surface on GaN nanostructure morphology and growth orientation[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **85**(23): 5676-5678.

**Foundation item:** The National Natural Science Foundation of China (No. 61674116), the National Basic Research Program of China (No. 2016YFA0202300) and the Shaanxi Natural Science Foundation (No.2016JQ6022)

引用格式: ZHANG Chan-chan, ZHANG Fang-hui, DING Li-ping, *et al.* Preparation and Optoelectronic Properties of Large-scale  $\text{MAPbI}_3$  Single Crystals[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(9): 0916004

张婵婵, 张方辉, 丁利苹, *等.* 大尺寸  $\text{MAPbI}_3$  单晶的制备及光电性能研究[J]. *光子学报*, 2018, **47**(9): 0916004