

**溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展**

王基铭 陈科 谢伟广 时婷婷 刘彭义 郑毅帆 朱瑞

**Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell**

Wang Ji-Ming Chen Ke Xie Wei-Guang Shi Ting-Ting Liu Peng-Yi Zheng Yi-Fan Zhu Rui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 158806 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190355

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

钙钛矿太阳能电池近期进展

Recent research progress in perovskite solar cells

物理学报. 2016, 65(23): 237902 <https://doi.org/10.7498/aps.65.237902>

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 038802 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038802>

新型空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的研究进展

Progress of research on new hole transporting materials used in perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 033301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.033301>

有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 038405 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038405>

钙钛矿太阳能电池中S形伏安特性研究

S-shaped current-voltage characteristics in perovskite solar cell

物理学报. 2015, 64(3): 038402 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038402>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

专题：钙钛矿光电器件与物理

## 溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展\*

王基铭<sup>1) #</sup> 陈科<sup>1) #</sup> 谢伟广<sup>1)</sup> 时婷婷<sup>1)</sup> 刘彭义<sup>1) †</sup>  
郑毅帆<sup>2) ‡</sup> 朱瑞<sup>2) 3)</sup>1) (暨南大学物理学系, 广州市真空薄膜技术与新能源材料重点实验室, 广东省真空薄膜技术与  
新能源材料工程技术中心, 思源实验室, 广州 510632)

2) (北京大学, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

3) (山西大学, 极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2019年3月13日收到; 2019年4月4日收到修改稿)

太阳能光伏技术, 能够实现太阳能与电能的高效转换, 是实现人类文明可持续发展的关键绿色能源技术. 其中, 有机无机杂化钙钛矿太阳能电池具有优异的光电特性、低廉的制备成本、高效的转换效率, 已成为该领域的研究前沿. 虽然有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已约高达 24%, 但其体系中的有机物组分易受环境中的光、热、潮等因素影响而分解, 致使器件稳定性存在严重的缺陷, 极大地限制了钙钛矿太阳能电池的产业化进程. 因此, 如何制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池, 是目前该领域的研究热点与难点, 而发展具有更高环境稳定性的全无机钙钛矿太阳能电池具有重要意义. 本文回顾了近年来全无机钙钛矿太阳能电池领域的研究成果, 重点审视了钙钛矿薄膜的湿法制备工艺, 并探讨了器件在光热稳定性方面的改善, 为进一步推动钙钛矿太阳能电池的实用化进程提供可行性参考.

关键词: 全无机钙钛矿, 溶液法, 太阳能电池

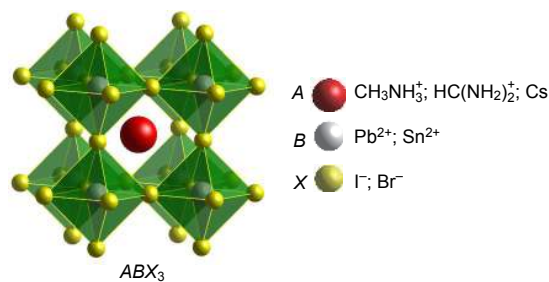
PACS: 88.40.H-, 88.40.hj, 81.15.-Z

DOI: 10.7498/aps.68.20190355

## 1 引言

钙钛矿是指具有  $ABX_3$  型晶体结构, 由卤素八面体共顶点连接组成体心立方结构的一类材料 ( $A$  位为一价阳离子, 常见的如  $CH_3NH_3^+$  和  $Cs^+$ ;  $B$  位为金属离子, 常见的如  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ;  $X$  位为卤族元素), 如图 1 所示. 钙钛矿材料具有高的光学吸收系数、低的激子结合能和超长载的流子扩散长度等特性, 近几年得到学术界和产业界的广泛关注. 钙钛矿光伏材料可按  $A$  位阳离子的属性进行分类,

其中由有机阳离子 (甲胺 ( $CH_3NH_3^+$ ,  $MA^+$ )、甲脒 ( $NH_2CH = NH_2^+$ ,  $FA^+$ ) 等) 组成的称为有机无机

图 1 立方晶格钙钛矿结构  $ABX_3$ Fig. 1. Cubic perovskite structures of  $ABX_3$ .

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11804117, 61674070)、中央高校基本科研业务费专项资金 (暨南大学科研培育与创新基金)(批准号: 21618313)、广东省科技攻关计划 (批准号: 2017B09090701) 和博士后创新人才支持计划 (批准号: 8206200013) 资助的课题.

# 共同第一作者.

† 通信作者. E-mail: [tly@jnu.edu.cn](mailto:tly@jnu.edu.cn)‡ 通信作者. E-mail: [yifan.zheng@pku.edu.cn](mailto:yifan.zheng@pku.edu.cn)

杂化钙钛矿;由无机阳离子 ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ 等)组成的称为全无机钙钛矿<sup>[1]</sup>.

钙钛矿作为一种新型光电材料,在光伏器件中的应用更是因此得到了飞速发展<sup>[2-4]</sup>.2009年,Miyasaka及其合作者<sup>[5]</sup>率先将有机无机杂化钙钛矿应用在染料敏化太阳能电池,使用介孔  $\text{TiO}_2$  (8—12  $\mu\text{m}$ ) 材料,将基于 I 或者 Br 的钙钛矿材料与液体电解质相混合,制备出能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 为 3.8% 的钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cells, PSCs).2012年,Park和Grätzel等<sup>[6]</sup>使用 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层 (hole transport layers, HTL) 制备了全固态 PSCs,其 PCE 达到 9.7%.截至目前为止,有机无机杂化 PSCs 的 PCE 达到了 24.2% 的效率认证<sup>[7]</sup>.2012年,基于  $\text{CsSnI}_3$  的全无机 PSCs 被制备<sup>[8,9]</sup>,但因其串联电阻大、并联电阻低,仅获得 10.2% 的 PCE,远低于同期有机无机杂化 PSCs 的性能 (PCE 约为 15%).但全无机 PSCs 具有几个突出优点,包括高热稳定性、光稳定性以及湿度稳定性<sup>[10]</sup>.有机无机杂化钙钛矿中的有机基团在热力学上不稳定,光照或加热条件都会诱导有机基团挥发和分解.研究表明,基于甲胺或者甲脒基团的钙钛矿在 85  $^\circ\text{C}$  条件下会缓慢分解,从而导致钙钛矿吸光层失效,严重影响器件的性能和稳定性<sup>[11-14]</sup>.全无机钙钛矿 (如  $\text{CsPbI}_3$ ) 不含受热易分解的有机基团,因此在 400  $^\circ\text{C}$  高温下依然保持组分和晶体结构的稳定性,有效地避免有机组分的挥发,有望从根本上解决器件的热稳定性问题<sup>[15-17]</sup>.另一方面,由于有机无机杂化钙钛矿中的有机离子在热场和光辐射作用下会发生迁移,常出现卤化物偏析,所形成的卤化物会阻碍载流子在薄膜内的迁移,导致器件性能降低.但在全无机钙钛矿中,由于无机离子迁移势垒较高,因而未能检测到卤化物偏析,在光辐射下具有更优异的稳定性<sup>[18-21]</sup>.除去稳定性优势外,全无机钙钛矿还可灵活地进行维度调控,如合成零维量子点、一维纳米柱、二维纳米片等.由于量子尺寸效应和高表面能,低维全无机钙钛矿能够有效抑制在潮湿环境中的相转变过程,保持稳定的光学性质<sup>[22-24]</sup>.同时,全无机钙钛矿也具有有机无机杂化钙钛矿在光电性质方面的诸多优点,包括高的光学吸收系数、高的光致发光量子产

率等<sup>[25]</sup>.自2012年以来,经过国内外研究团队对 PSCs 的深入研究,全无机 PSCs (如  $\text{CsPbX}_3$ ,  $\text{RbPbX}_3$ ) 的 PCE 从 2.9%<sup>[26]</sup> 提高到了 17%<sup>[27]</sup>,其发光器件的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 也达到了 11.2%<sup>[28]</sup>.

虽然全无机 PSCs 的效率提升迅速,但仍面临诸多问题,制约其进一步的发展.一方面稳定的钙钛矿立方晶体结构 ( $\alpha$  相) 的容忍因子 ( $t_{\text{eff}}$ ) 需要在 0.8—1.1 之间<sup>[29-31]</sup>,而部分全无机钙钛矿的容忍因子相对较低 (如  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  的  $t_{\text{eff}} = 0.81$ ),因此立方结构的  $\alpha$  相在空气中难以稳定存在,极易发生相变形成非光敏性的非光伏相,使得器件性能严重恶化.另一方面,典型的全无机钙钛矿如  $\alpha$ - $\text{CsPbI}_3$  的带隙是 1.73 eV,对应可见光吸收截止只到 700 nm 左右,光谱利用范围的限制导致器件的光电流相对于杂化钙钛矿偏低,进而影响到光电转换效率的提高.此外,利用常见的溶液法制备全无机钙钛矿时,由于前驱液成膜过程中过快的液相反反应不易控制以及极性溶剂的强键合能力<sup>[32-34]</sup>,容易出现溶质团聚现象,常导致形成的钙钛矿薄膜出现不均匀多孔洞现象,而这些孔洞处的界面、晶界等缺陷会作为电荷散射和复合的中心,最终影响到器件的电荷输运和光电性能.由团聚现象导致晶体表面和晶界处产生的缺陷态,会减小电荷载流子的扩散长度从而降低器件的光电流输出<sup>[35,36]</sup>.

为了解决全无机钙钛矿面临的上述问题,国内外研究团队从全无机钙钛矿薄膜的制备方法 (包括溶液法、喷涂法、静电纺丝法、气相法)、材料的掺杂工程、尺寸效应以及器件的界面工程 (如表面处理) 等不同的角度进行了探索<sup>[35,36]</sup>.溶液法通过对组分前驱体溶液的涂布及后处理,可以快速制备高质量的钙钛矿薄膜,并实现对薄膜形貌、能带结构以及光电性质的多方面调控,为解决全无机钙钛矿所面临的上述相转换、带隙不匹配等问题提供了简单可行的技术方案,在全无机钙钛矿薄膜的制备中被广泛应用.本文重点关注溶液法制备全无机钙钛矿薄膜这一研究内容,主要从溶液法常用工艺、薄膜组分调控、薄膜维度调控、薄膜稳定性四方面对其研究进展进行总结,同时也简单介绍了其他非溶液制备方法,最后就全无机钙钛矿面临的挑战进行展望.

## 2 溶液法制备全无机钙钛矿的常用工艺

### 2.1 一步成膜法

一步成膜法是指将 CsI, PbI<sub>2</sub> 等前驱组分按比例混合溶解于有机溶剂得到钙钛矿溶液, 然后旋涂于基底之上并加热退火促进晶体生长, 得到钙钛矿薄膜, 在溶液法制备全无机钙钛矿薄膜中得到广泛应用. 通过改变溶质组分、调节溶剂、优化旋涂和退火等方式, 可以实现对全无机钙钛矿薄膜性质的调控. 在改变溶质组分方面, 用 HPbI<sub>3</sub> 来代替 PbI<sub>2</sub> 可以减小全无机钙钛矿薄膜的带隙 (1.73 eV → 1.68 eV), 拓展了吸收光谱, 同时实现在干燥空气中保存 3000 h 的高稳定性 [37]. Liang 等 [38] 用 Pb(Ac)<sub>2</sub> 和 CsAc 制备出黄色的 δ-CsPbI<sub>3</sub> 粉末, 再将粉末溶解形成前驱体溶液, 如图 2(a) 所示, 发现制备出的黄相 δ-CsPbI<sub>3</sub> 薄膜能够很容易地转变为黑相钙钛矿 α-CsPbI<sub>3</sub>, 且具有较好的稳定性. Luo 等 [39] 则通过中间相 Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> 转变来得到晶粒较小的稳定相 α-CsPbI<sub>3</sub>. 在调节溶剂方面, Ramadan 等 [40] 研究发现不同溶剂对 CsPbI<sub>3</sub> 的薄膜形貌会产生显著影响 [41], 常用的二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中引入高沸点的二甲基亚砜 (DMSO), 可以降低溶剂蒸发速率, 同时增强溶质分散能力, 从而调控全无机钙钛矿的成膜性 [42,43]. 在优化旋涂方面, Zhu 等 [44] 提出对配制好的 CsPbI<sub>2</sub>Br 前驱体溶液进行老化处理后再旋涂, 促使薄膜在旋涂过程中开始结晶生长 [45,46], 可抑制薄膜孔洞的产生, 增大晶粒尺寸. 在优化退火方面, Zhang 等 [33] 通过热空气流动辅助法, 提高了成核速率, 控制 CsPbI<sub>2</sub>Br 的结晶过程, 制备出了晶粒更大的致密全无机钙钛矿薄膜, 实现了 12.52% 的 PCE 以及 1.315 V 的开路电压 ( $V_{OC}$ ). 目前, 溶液法中利用一步旋涂工艺能够实现全无机 PSCs 17% 以上的光电转换效率 [27].

一步成膜法在制备全无机钙钛矿过程中, 能够通过简易的溶剂工程、离子掺杂以及温度控制实现晶体生长的速率以及过程, 提高薄膜的质量以及减少缺陷的产生. 但是对于类似 CsBr 等难溶于溶剂的组分, 很难通过一步成膜法提高薄膜的厚度和致密性. 对此, 通过多步或者喷涂成膜的方法能够解决含 Br 全无机钙钛矿的薄膜质量.

### 2.2 多步成膜法

全无机钙钛矿常需要引入溴元素以调控薄膜的带隙和稳定性, 然而由于铯盐 (特别是 CsBr) 较难溶于有机溶剂 (例如 CsBr 在 DMF 中溶解度为 0.4 mol/L), 传统一步成膜法制备的钙钛矿薄膜厚度一般较小 (< 150 nm), 限制了对光子的充分吸收利用 [47]. 为了提高薄膜的厚度, 常见采用多步成膜法制备含溴的全无机钙钛矿 (如 CsPbBr<sub>3</sub> 或者 CsPbI<sub>2</sub>Br), 其典型步骤是: 首先旋涂制备 PbBr<sub>2</sub> 层, 随后通过多次旋涂等方式引入 CsBr, 最后加热退火促进两者的扩散和反应, 转化形成钙钛矿薄膜. 与一步成膜法相比, 多步成膜法的优点在于沉积过程更加可控, 通过控制 PbBr<sub>2</sub> 的薄膜形貌以及调节 CsBr 的溶液浓度和涂布次数, 可以实现对钙钛矿薄膜生长和厚度的控制 [48], 如图 2(b) [49] 所示. 为了能够实现平面结构的 CsPbBr<sub>3</sub>, Liao 研究组 [50] 通过简易的多步旋涂策略解决含 Br 化物的钙钛矿在传统的两步或多步成膜过程中出现的低相纯度和差的表面形态. 将 PbBr<sub>2</sub> 旋涂在电子传输层 (electron transport layer, ETL) 上退火后, 浸入到含 CsBr 的甲醇溶液中, 用异丙醇 (IPA) 洗涤表面后退火, 再将 CsBr 溶液进一步旋涂到薄膜上, 薄膜由白色变为黄色. 通过这种方法, 能够得到比传统方法相纯度更高、覆盖率更高以及晶粒尺寸 (约为 1 μm) 更大的高结晶的 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜, 进而增加了结晶度和降低了薄膜的缺陷态密度, 并通过 SnO<sub>2</sub> 对 TiO<sub>2</sub> 钝化后能进一步增强电荷提取, 将平面 CsPbBr<sub>3</sub> 电池的效率从 7.05% 提高到 8.12% [50]. 为了进一步提高电池的界面电荷提取和开路电压, 暨南大学 Tang 课题组 [51] 报道了多步成膜法制备多层全无机钙钛矿 CsPbBr<sub>3</sub>/CsMBr<sub>3</sub> ( $M = \text{Sn, Bi, Cu}$ ). 他们用传统两步法制备出 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜, 先旋涂一层 PbBr<sub>2</sub>, 再将 CsBr 甲醇溶液沉积在 PbBr<sub>2</sub> 表面, 然后将制备好的薄膜退火后在 IPA 中浸泡, 最后将 CsMBr<sub>3</sub> 量子点旋涂在干燥好的 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜上, 从而实现界面修饰并形成桥接势垒, 有利于电子的提取, 在电池中实现 10.6% 的光电转换效率. Kamat 课题组 [49] 采用循环沉积 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的工艺制备全无机钙钛矿薄膜, 有效地控制材料结构的稳定性、薄膜的生长速率以及厚度. Lee 等 [52] 提出先用电雾化的方法制备一层致密的 CsI 薄膜, 以促进后续与锡卤化

合物的反应, 最终形成稳定的  $\alpha$  相全无机钙钛矿薄膜. 多步成膜是目前生产和实现高性能  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜优选的方法, 但是其分步旋涂成膜增加了太阳能电池商业化的成本, 因此在商业化过程中并不实用.

### 2.3 喷涂

为了解决多步旋涂成膜带来繁琐工艺, 通过结合喷涂工艺, 简化全无机钙钛矿薄膜的制备工序. 喷涂主要是指通过喷枪施加气压对输送来的液滴进行雾化喷出, 实现薄膜沉积. 在沉积过程中, 通过控制基底温度、溶剂沸点、溶液浓度以及喷雾时间等因素<sup>[53,54]</sup>来控制薄膜的厚度和表面形态. 喷涂工艺的主要优点是可以在平面、曲面和各种基底上实现材料的大面积和模块化生产, 薄膜的涂覆率高, 目前利用喷涂工艺制备的有机无机杂化PSCs能够达到18.3%的PCE<sup>[55–58]</sup>. 在全无机钙钛矿领域, 喷涂工艺同样适用, 并且在一定程度上也解决了溴化物在前驱体溶液中溶解度差的问题. Ho-Baillie 研究组<sup>[59]</sup>报道了在空气中喷涂 CsI, 实现具有良好热稳定性的  $\text{CsPbIBr}_2$  薄膜, 并得到6%以上的PCE. 为了解决  $\text{CsPbBr}_3$  在传统制备方法过程中的低溶解度的问题<sup>[60]</sup>, Zhou 等<sup>[61]</sup>利用饱和的  $\text{CsPbBr}_3$  溶液, 通过一步热喷涂工艺制备出了具有微米晶粒的  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜. 热喷涂的薄膜具有大面积、低缺陷态和高稳定性的特性. 大的晶粒尺寸 (1–2  $\mu\text{m}$ ) 能够减少晶界和孔洞, 有助于减少电池电荷复合和短路的可能性. 相比于纳米颗粒, 微米晶的  $\text{CsPbBr}_3$  缺陷态更少, 从而提高光吸收以及探测器的开关比. 在40%的相对湿度下,  $\text{CsPbBr}_3$  能够稳定2000 h而不发生吸收强度的变化, 并且能够依旧表现出清晰的光响应 (放置7个月), 同时  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜在500  $^\circ\text{C}$  以上才开始分解, 表现出了良好的热稳定. 此外, 利用喷涂工艺可以实现大面积全无机钙钛矿量子点薄膜的制备, 以此解决在旋涂工艺下量子点聚集造成薄膜针孔的问题. Yang 等<sup>[62]</sup>通过喷涂工艺在刚性和柔性基底上实现了大面积沉积均匀紧密的  $\text{CsPbBr}_3$  量子点薄膜, 如图2(c)所示, 并获得了PCE达2.64%的太阳能电池. 使用喷涂工艺制备全无机钙钛矿薄膜时, 需要关注溶剂的蒸发速度. 因此, 可通过原位掠入射的小角散射 (grazing-incidence small-angle X-ray scattering, GISAXS) 对喷涂成膜过

程进行了分析<sup>[54]</sup>. 研究发现沉积薄膜过程中如果等待干膜形成的时间不够长, 溶剂诱导离子迁移时间不够, 会导致其不能够有效的覆盖基底, 从而影响后续薄膜喷涂的薄膜均匀性; 若蒸发时间过长, 则蒸发期间薄膜的局部缺陷会形成较大的团簇, 影响薄膜的均匀性. 同时可以控制喷涂时间以实现钙钛矿薄膜厚度的调控, 例如对于  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜, 厚度达到780 nm时一般足以吸收其能量利用范围内的可见光. 另外, Yu 等<sup>[43]</sup>通过循环喷雾法, 依次在  $\text{PbBr}_2$  上喷雾沉积多层 CsBr 来简化喷雾工艺, 经过4个循环优化喷雾沉积, 能够有效地控制其晶粒尺寸生长以及厚度的优化, 制备出高纯度的  $\text{CsPbBr}_3$  相, 实现了PCE达5.68%的全无机太阳能电池.

### 2.4 静电纺丝

静电纺丝主要是在前驱体溶液中掺进聚合物, 再利用高压固定电位将溶液流射向衬底, 溶剂迅速蒸发最后在衬底上形成均匀分布的静电纺丝薄膜, 如图2(d)<sup>[63]</sup>所示. 这种工艺引入的聚合物能够将钙钛矿纳米晶包覆保护起来, 这样不仅能够抑制纳米晶的聚集, 还可以缓冲来自环境中水氧的侵入, 有利于提高全无机钙钛矿材料的稳定性. 通过静电纺丝工艺, Wang 等<sup>[64]</sup>利用超疏水聚苯乙烯纤维膜包覆  $\text{CsPbBr}_3$  ( $\text{CsPbBr}_3$ -PSFM) 量子点 (quantum dots, QDs), 制备出的全无机钙钛矿薄膜表现出良好的光稳定性和水稳定性. 在365 nm的紫外光 (1 mW/cm<sup>2</sup>) 照射下,  $\text{CsPbBr}_3$ -PSFM 并没有出现和  $\text{CsPbBr}_3$ -QDs 一样的光活化行为, 照射60 h后相应的甲苯溶液的荧光强度仍然能够保持79.8% ( $\text{CsPbBr}_3$ -QDs 的仅剩17.5%). 此外, 将  $\text{CsPbBr}_3$ -PSFM 复合膜直接浸入水中, 10天后其荧光强度几乎保持100%. 从接触角测试结果也可以发现其优异的超疏水性能. 同时,  $\text{CsPbBr}_3$ -PSFM 复合膜具有宽的光致发光光谱 (400–700 nm) 以及高的量子产率 (超过90%). 全无机钙钛矿 QDs 复合薄膜的稳定性的增强主要是由于在静电纺丝过程中全无机钙钛矿 QDs 周围会形成相干的聚苯乙烯相干层, 这可以加强  $\text{CsPbBr}_3$ -QDs 周围结合的表面活性剂, 从而保护 QDs 免受水热的影响<sup>[64]</sup>. Yang 研究组<sup>[63]</sup>利用静电纺丝工艺制备的全无机钙钛矿纳米晶  $\text{CsPbX}_3$  的水热稳定性得到明显增强, 同时通过改变卤族元素, 可以将第一激子吸收

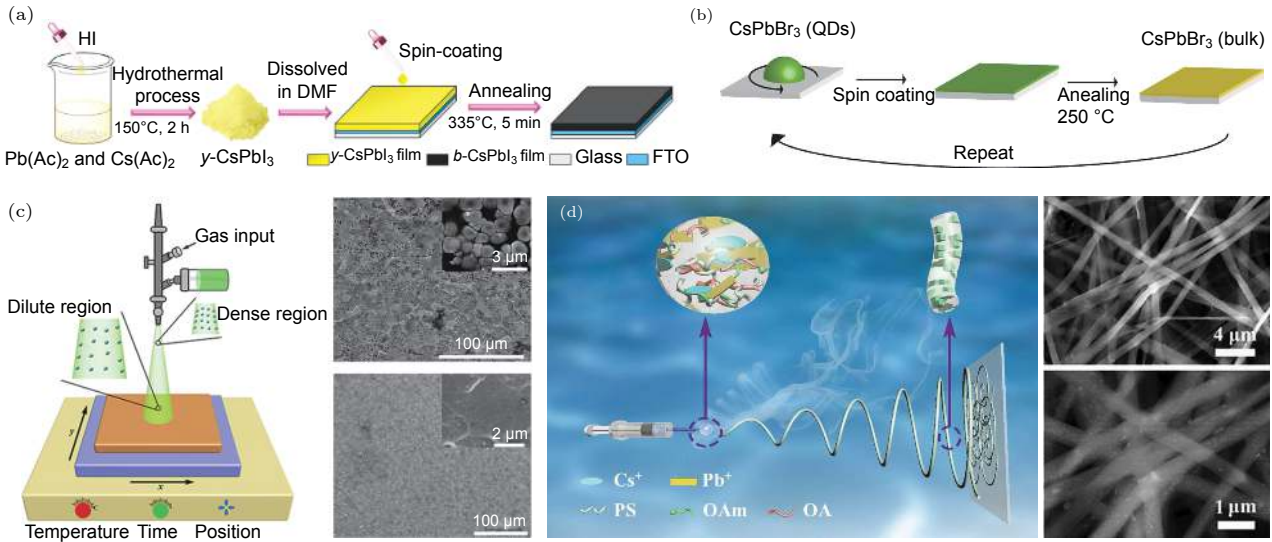


图 2 (a) 一步成膜法制备 CsPbI<sub>3</sub> 粉末及薄膜<sup>[38]</sup>; (b) 多步成膜法制备 CsPbBr<sub>3</sub><sup>[49]</sup>; (c) 喷涂<sup>[62]</sup>; (d) 一步静电纺丝工艺<sup>[63]</sup>

Fig. 2. Schematic illustration of (a) the one-step solution-phase synthesis and powders and thin film fabrication of CsPbI<sub>3</sub><sup>[38]</sup>, (b) the multi-step fabrication process of the cesium lead bromide films<sup>[49]</sup>; (c) spray-coated<sup>[62]</sup>; (d) one-step electrospinning technique<sup>[63]</sup>.

峰从 380 nm 的 CsPbCl<sub>3</sub> 调整到 683 nm 的 CsPbI<sub>3</sub>, 并且将 CsPbX<sub>3</sub> 的荧光光谱从 410 nm 微调到 685 nm, 实现从蓝色、绿色、黄色和红色的全色发光光谱, 在可见光范围内调控全无机钙钛矿纳米晶的发射光谱.

### 3 溶液法制备全无机钙钛矿的组分调控

通过制备工艺的完善以及改进, 能够控制晶体生长以及成膜过程, 改善薄膜的表面形貌以及质量, 减少工艺制备过程中的薄膜孔洞的产生. 但制备工艺并不能够完全解决全无机钙钛矿薄膜的孔洞以及相稳定性的问题, 因此利用对 ABX<sub>3</sub> 结构中的各种离子的调控或共掺的方式, 实现对薄膜晶体生长速率的控制以及相稳定性的提升, 同时实现对全无机钙钛矿带隙的调控, 进而调高对光谱的利用率.

#### 3.1 一价阳离子

在全无机钙钛矿 ABX<sub>3</sub> 中, 无论是溶液组分或是元素比例的变化都会对薄膜的结构形貌和光电性质产生重要影响, 如图 3(a)<sup>[65]</sup> 所示. 对于一价阳离子, 常用碱金属<sup>[65,66]</sup> Li, Na, K, Rb 不同比例取代 CsPbX<sub>3</sub> 中的 Cs 元素, 一方面能够调控钙钛矿的带隙, 同时降低光伏器件中的非辐射损失以及辐

射复合过程. 在掺杂后的全无机钙钛矿的光学带隙随着 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>和 Rb<sup>+</sup>的增加而逐渐减小. 各种全无机钙钛矿都因为碱金属离子的掺入, 晶格发生收缩从而导致整体电子的分布变化<sup>[67]</sup>. 因此, 当 Cs<sup>+</sup> (1.67 Å) 被较小的碱金属阳离子部分取代后, 如 Na<sup>+</sup> (1.02 Å), K<sup>+</sup> (1.38 Å) 及 Rb<sup>+</sup> (1.52 Å), A 位一价阳离子与 [PbX<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 所确定的立方八面体孔隙的尺寸比将发生收缩<sup>[68]</sup>, 晶格常数降低, B 位的二价离子周围电荷分布发生偏移, 导致八面体收缩扭曲, 晶体内部 Cs—Pb, Cs—Br, Br—Pb 离子之间的化学键键能增大<sup>[66]</sup>, 进而使 ETL 的导带和 HTL 的价带与钙钛矿的导带和价带之间的势垒减小, 促进了电子的注入和空穴的提取, 从而降低了辐射复合过程. 另一方面, 碱金属阳离子的掺杂, 能够进一步减少和钝化晶界并提高电荷传输的动力学过程, 降低缺陷态引起的非辐射复合并增强辐射复合过程. 在缺陷态中, 空位和间隙具有比较低的形成能, 通过离散傅里叶变换 (discrete Fourier transform, DFT) 计算<sup>[69]</sup>, 碱金属离子易进入到空隙位点而阻碍缺陷态的形成, 进而增强载流子的寿命.

除了碱金属元素, Ag<sup>+</sup>也被用于 A 位一价阳离子的组分调控<sup>[28]</sup>. Ag<sup>+</sup>取代 Cs<sup>+</sup>能够有效钝化钙钛矿薄膜表面的非辐射缺陷态, 当把 Ag<sup>+</sup>的比例增加时, 钙钛矿的荧光衰变由双指数转变为单指数关系, 有效抑制电荷复合, 同时全无机钙钛矿的荧光

寿命也增加到了 15.4 ns 并能够获得更高的光致发光量子产率 (photoluminescence quantum yield, PLQY), 进而提高全无机钙钛矿光伏器件的性能. 同时在室温的空气环境下, 其 PLQY 能够在 48 h 后保持初始值的 80%, 这主要是由于  $\text{Ag}^+$  被  $\text{CsPbI}_3$ -QDs 表面吸附, 形成深色的纳米颗粒并钝化表面, 进而提高其水稳定性和光稳定 [70,71].

### 3.2 二价阳离子

对于 *B* 位二价阳离子,  $\text{Pb}^{2+}$  是最常用的金属阳离子, 文献报道的其他元素还包括  $\text{Sn}$  [72],  $\text{Sb}$  [73,74],  $\text{Mn}$  [75–77],  $\text{Ca}$  [78] 和  $\text{Sr}$  [21], 基于 *B* 位的组分调控可以对全无机钙钛矿薄膜的结构、形貌、稳定性等性质产生影响 [79–82], 如图 3(b) [83,84] 所示. 例如,  $\text{Sn}$  常被用来取代  $\text{Pb}$  制备全无机无铅钙钛矿, 以降低材料中铅源的毒性, 但由于  $\text{Sn}^{2+}$  强烈的 *p* 型自掺杂效应, 导致材料常伴随着高的缺陷密度和金属导电性, 一般需要引入添加剂 (如  $\text{SnF}_2$  等) 以抑制自掺杂效应. 其他用于制备全无机无铅钙钛矿的元素还有  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$  和  $\text{Ti}$ , 这些元素会改变钙钛矿的晶体结构, 例如形成双钙钛矿结构. Ho-Baillie 研究组 [78] 通过研究发现,  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{CsPbI}_3$  中的  $\text{Pb}^{2+}$ , 一方面会使前驱体溶液中的胶体尺寸减小表面能增大, 从而提高薄膜的均匀性和晶粒的尺寸; 另一方面也增大了材料的带隙, 提高了器件的开路电压. Frank 研究组 [85] 和 Qi 研究组 [86] 提出用  $\text{Mn}^{2+}$  部分取代  $\text{Pb}^{2+}$  来调节全无机钙钛矿薄膜的生长, 发现  $\text{Mn}^{2+}$  的引入不仅能够抑制钙钛矿成核并降低生长速率, 有利于提高晶粒尺寸, 而且对钙钛矿晶界和表面的缺陷态具有一定的钝化作用, 有利于降低载流子的复合损失.

类似  $\text{Bi}^{3+}$  [87,88],  $\text{Eu}^{3+}$  [89],  $\text{Ln}^{3+}$  稀土金属离子 [90] 作为钙钛矿修饰添加剂能够构成双钙钛矿结构 [74]. 这些三价的阳离子能够诱导八面体晶格畸变成更加稳定的结构, 同时诱导  $\delta$  相向  $\alpha$  相转变. Duan 等 [90] 通过镧系离子制备出大晶粒尺寸的全无机 PSCs, 如图 3(c) 所示, 表现出长载流子寿命和高达 10.14% 的 PCE, 并且具有优异的湿度稳定性和热稳定性.

### 3.3 卤素阴离子

全无机钙钛矿中, 用于组分调控的卤族阴离子包括  $\text{I}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$  和  $\text{F}$ . 为了提高  $\text{CsPbI}_3$  材料在空气中的稳定性, 常用离子半径较小的  $\text{Br}$  部分或全部

取代  $\text{I}$ , 进而优化钙钛矿结构的容忍因子, 提高立方相的稳定性 [26,91–93]. 同时,  $\text{Br}$  的引入还会影响钙钛矿材料的带隙和形貌等性质. 例如, 在  $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  体系中由于溴元素的引入增强了钙钛矿内部的离子键合, 提高了钙钛矿薄膜的致密度. 同时溴元素的引入能够有效抑制  $\delta$ - $\text{CsPbI}_3$  的结晶, 不仅提高了体系的结构稳定性, 还调控了薄膜的带隙蓝移 (1.73–2.3 eV), 如图 3(d) [94,95] 所示.

第一性原理计算和实验研究表明,  $\text{Cl}$  的引入能够与  $\text{Pb}$  形成比  $\text{Pb-I}$  更强的键并局部破坏  $\text{Pb-I}$  的键合, 同时增大  $\delta$  相产生所需要的能量. 因此  $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  比  $\text{CsPbI}_3$  具有更好的结构稳定性 [94]. 另外,  $\text{Cl}$  的引入也能够提高全无机钙钛矿的载流子寿命 [96].  $\text{F}$  的引入同样能够提高全无机钙钛矿的载流子寿命和稳定性, 这主要来源于含氟体系本体相异质结的存在以及晶体结构的优化 [29].

### 3.4 添加剂

除了 *A*, *B*, *X* 位的组分调控以外, 全无机钙钛矿的溶液法制备中常引入添加剂, 包括有机小分子或聚合物、无机酸或盐、水等, 以调控钙钛矿的成膜和性质 [97,98]. Jeong 等 [99] 成功利用聚环氧乙烷 (poly(ethylene oxide), PEO) 抑制了  $\delta$ - $\text{CsPbI}_3$  的相生成, 制备出了致密无孔洞的  $\alpha$ - $\text{CsPbI}_3$  薄膜, 如图 3(e) 所示. PEO 分子链在前驱体溶液中能够有效地减缓晶体生长过程中的离子扩散过程, 使得薄膜具有足够的时间来形成  $\alpha$  相核, 从而防止在旋涂过程中晶体的迅速生成  $\delta$ - $\text{CsPbI}_3$ , 进而晶体生长受到阻碍而产生约 100 nm 的晶体粒径的  $\alpha$ - $\text{CsPbI}_3$  薄膜. 另外, 在退火过程中, PEO 能够与  $\text{CsPbI}_3$  晶粒表面 (例如碘化物缺陷) 配位, 进而钝化晶粒之间的晶界, 减少薄膜的缺陷态. 在添加 PEO 后, 薄膜的荧光强度明显得到提高, 同时具有更长的载流子寿命, 使得电荷复合和非辐射损失减小. 此外, 薄膜能在 20% 湿度下保存 24 h, 表现出很好的湿度稳定性. Li 等 [100] 通过采用聚合物乙炔吡咯烷酮 (polymer poly-vinylpyrrolidone, PVP) 诱导  $\alpha$ - $\text{CsPbI}_3$  表面钝化获得具有优异的热和湿度稳定性的太阳能电池. PVP 的酰胺基能够诱导  $\text{CsPbI}_3$  表面电子云密度增强, 进而降低材料的表面能, 有利于稳定  $\alpha$ - $\text{CsPbI}_3$ , 并使表面发生钝化进而抑制缺陷态的产生, 提高了钙钛矿的载流子扩散长度, 能够得到 PCE 达 10.74% 的太阳能电池. 此

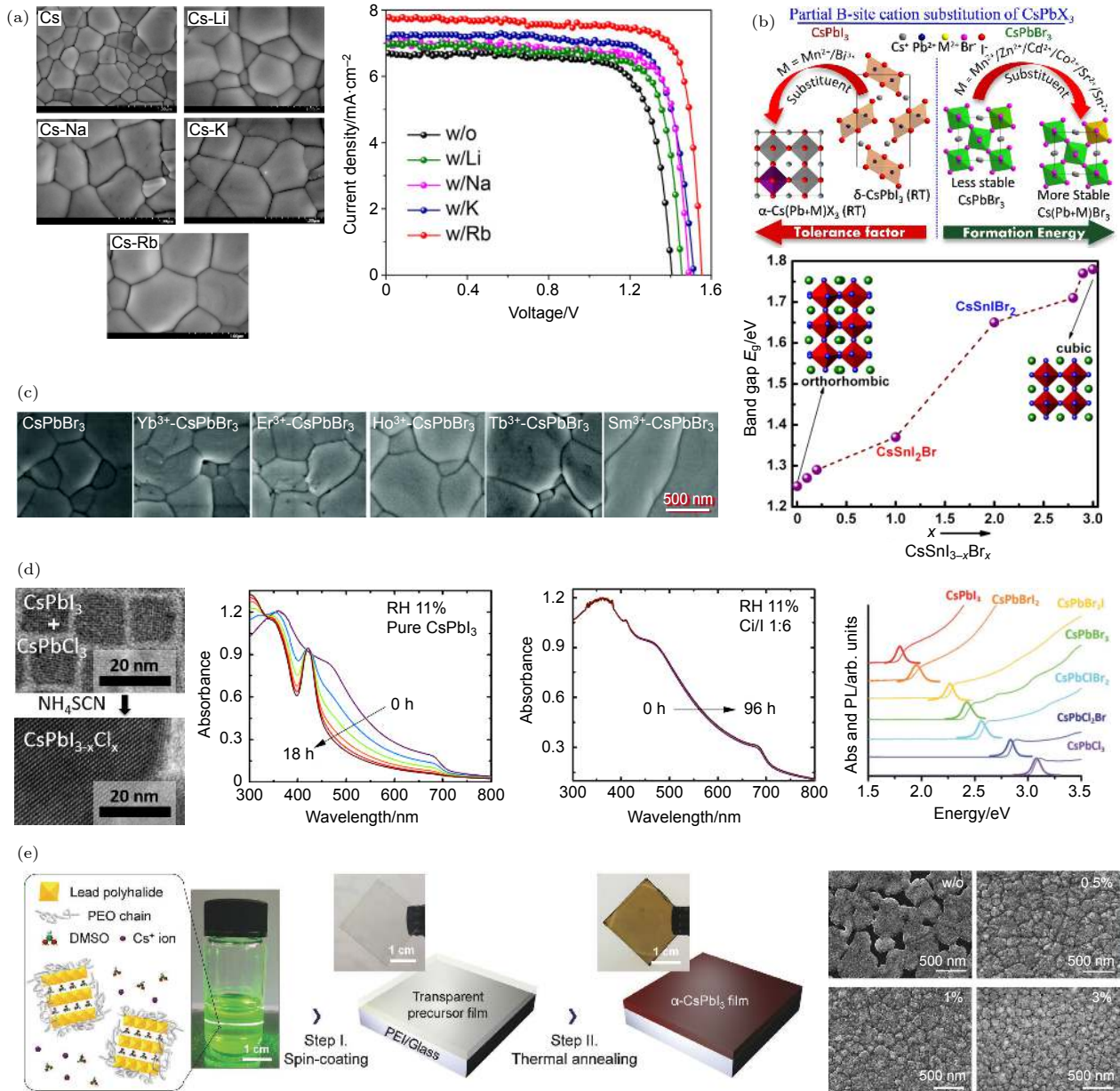


图 3 (a) CsPbBr<sub>3</sub>, Cs<sub>0.98</sub>Li<sub>0.02</sub>PbBr<sub>3</sub>, Cs<sub>0.94</sub>Na<sub>0.06</sub>PbBr<sub>3</sub>, Cs<sub>0.92</sub>K<sub>0.08</sub>PbBr<sub>3</sub> 和 Cs<sub>0.91</sub>Rb<sub>0.09</sub>PbBr<sub>3</sub> 薄膜的表面扫描电子显微镜 (SEM) 图像和不同碱金属阳离子掺杂全无机 PSCs 的伏安特性曲线<sup>[65]</sup>。(b) 各种金属离子对 Pb<sup>2+</sup> 的部分取代 (掺杂或合金化), 改善正交 CsPbBr<sub>3</sub> 的热稳定性, 使 α-CsPbI<sub>3</sub> 稳定化<sup>[83]</sup>。下图显示了 Sn 基全无机钙钛矿中随 Br<sup>-</sup> 浓度变化的带隙变化曲线图: 从左到右为 CsSnI<sub>3</sub>, CsSnI<sub>2</sub>Br, CsSnIBr<sub>2</sub> 和 CsSnBr<sub>3</sub><sup>[84]</sup>。(c) 在 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub> 基底上制备的不同镧系元素掺杂的钙钛矿薄膜的 SEM 图像: CsPbBr<sub>3</sub>, Yb<sup>3+</sup>-CsPbBr<sub>3</sub>, Er<sup>3+</sup>-CsPbBr<sub>3</sub>, Ho<sup>3+</sup>-CsPbBr<sub>3</sub>, Tb<sup>3+</sup>-CsPbBr<sub>3</sub>, Sm<sup>3+</sup>-CsPbBr<sub>3</sub><sup>[90]</sup>;(d) 纯 CsPbI<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 的化学烧结薄膜的紫外-可见吸收光谱和 Abs 及 PL (右侧, 吸收 (细线) 和光致发光 (粗线)) 图谱<sup>[94,95]</sup>;(e) CsPbI<sub>3</sub> 通过 PEO 进行相稳定的机制和薄膜制备流程<sup>[99]</sup>

Fig. 3. (a) Scanning electron microscope (SEM) images of the CsPbBr<sub>3</sub>, Cs<sub>0.98</sub>Li<sub>0.02</sub>PbBr<sub>3</sub>, Cs<sub>0.94</sub>Na<sub>0.06</sub>PbBr<sub>3</sub>, Cs<sub>0.92</sub>K<sub>0.08</sub>PbBr<sub>3</sub>, and Cs<sub>0.91</sub>Rb<sub>0.09</sub>PbBr<sub>3</sub> films and *J-V* curves of different alkali metal cations doped PSCs under air mass 1.5 global<sup>[65]</sup>. (b) Schematic representation showing partial substitution (doping or alloying) of Pb<sup>2+</sup> by various metal ions, which can lead to stabilization of α-CsPbI<sub>3</sub> at room temperature and improved thermal stability of orthorhombic CsPbBr<sub>3</sub><sup>[83]</sup>. The graphic is about band gap variation with respect to Br<sup>-</sup> concentration in the Sn based all-inorganic perovskite: CsSnI<sub>3</sub>, CsSnI<sub>2</sub>Br, CsSnIBr<sub>2</sub> and CsSnBr<sub>3</sub><sup>[84]</sup>. (c) The top SEM images of as-prepared perovskite films with different Lanthanide-doping on FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub> substrates CsPbBr<sub>3</sub>, Yb<sup>3+</sup>-CsPbBr<sub>3</sub>, Er<sup>3+</sup>-CsPbBr<sub>3</sub>, Ho<sup>3+</sup>-CsPbBr<sub>3</sub>, Tb<sup>3+</sup>-CsPbBr<sub>3</sub>, Sm<sup>3+</sup>-CsPbBr<sub>3</sub><sup>[90]</sup>. (d) UV-vis absorbance spectra and photoluminescence (PL) spectra of CsPbX<sub>3</sub> samples<sup>[94,95]</sup>. (e) PEO added in precursor colloidal solution to improve the stability of perovskite film and the fabrication process of CsPbI<sub>3</sub><sup>[99]</sup>.



外, 在 60 °C 或者 50% 左右的相对湿度下, PVP- $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> 薄膜能够维持 500 h, 器件 10.74% 的 PCE 仅发生 10% 或 15% 的衰减, 而 MAPbI<sub>3</sub> 则出现 70% 的损失, 因此 PVP- $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> 表现出良好的热稳定性和湿度稳定性. 同样 FA<sup>+</sup>[77]、DETA<sup>3+</sup> (diethylenetriamine, 二亚乙基三胺)[101] 等有机离子的添加也能够增强 CsPbI<sub>3</sub> 材料表面的疏水性以及钝化晶界, 进而提高电池的湿度稳定性. 除了上述添加剂在全无机钙钛矿中能够起到有效的钝化作用外, 氨基酸类的有机添加剂也是一种可能有效钝化全无机薄膜缺陷的添加剂[102], 如 5-氨基戊酸 (5-aminovaleric acid, 5-AVA) 能够在有机无机杂化体系中促进钙钛矿微晶的晶粒生长, 从而增大晶粒尺寸实现带隙增加[103].

Eperon 等[26] 通过添加氢卤酸 (HX) 能够将 CsPbI<sub>3</sub> 的相转变温度降低到 100 °C, 从而制备出低温转变的黑色相  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> 薄膜, 在干燥空气中放置 3000 h 仍能维持 90% 的初始效率, 薄膜稳定性得到显著改善, 进一步的理论计算表明, HX 添加剂还能够导致  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> 金属化, 同时引起晶格结构应变, 降低材料带隙; 而无机盐 NH<sub>4</sub>X 的引入则会提高全无机钙钛矿的相转变温度[104].

此外, H<sub>2</sub>O 作为添加剂, 一方面能够降低钙钛矿的表面能[105], 促进  $\alpha$  相薄膜的形成, 同时影响 [PbI<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 八面体的结构和键合[106], 提高黑相薄膜对结构缺陷的耐受性和稳定性; 另一方面还能够调控钙钛矿的晶粒尺寸, 改善薄膜的表面形貌. Hu 研究组[105] 研究 H<sub>2</sub>O 添加对 CsPbI<sub>3</sub> 晶粒尺寸和性质的影响, 发现 100 nm 左右的晶粒拥有更好的相稳定性. 在热力学上,  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> 具有比  $\delta$  相更低的表面自由能, 因此通过 H<sub>2</sub>O 的添加制备出室温下稳定的  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub>. 随着 H<sub>2</sub>O 的含量增加, 晶体先是出现明显收缩 (230 nm 收缩成 100 nm), 而后却增大到 260 nm, 同时薄膜粗糙度大大降低, 形成超光滑的薄膜.  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> 在空气中表现出了几个月都未发生性能损失的高的稳定性, 其器件也实现了 11.3% 的 PCE.

## 4 溶液法制备全无机钙钛矿的维度调控

尽管制备工艺的改进以及离子调控及掺杂能够改善薄膜的器件性能并提高稳定性, 但是如

CsPbI<sub>3</sub> 的  $\alpha$  相依旧不能保持更长时间的稳定性, 会转变为  $\delta$  相. Swarnkar 等[23] 通过将大的有机阳离子结合到晶体中, 能够改变全无机钙钛矿晶体的维度, 对其进行维度调控, 形成零维、一维或者 Ruddlesdon-Popper 和 Dion-Jacobson 的二维全无机钙钛矿. 因此证明了对晶体维度进行调控是室温下制备稳定的全无机钙钛矿一种十分有效的方法[107,108].

### 4.1 量子点

溶液法制备全无机钙钛矿的过程中, 常通过不同的工艺手段和组分掺杂, 调控材料的维度和性质, 包括零维量子点 (QDs)、一维纳米线、二维纳米片等. 其中, QDs 是指尺寸在纳米量级的半导体颗粒, 由于纳米颗粒间的电子耦合作用, QDs 一般能够提高全无机钙钛矿在空气中的稳定性. QDs 的性质受材料组分、尺寸大小、合成工艺等因素的影响. 根据卤族元素的不同, 全无机钙钛矿 QDs 主要包括 CsPbI<sub>3</sub>, CsPbBr<sub>3</sub>, CsPbCl<sub>3</sub> 及其卤素共混物[91,109], 尺寸大多在 4—15 nm 之间, 通过卤族元素的调控, 可以合成大量带隙在 1.74—2.95 eV 之间、发光光谱在 410—700 nm 之间连续可调的 CsPbX<sub>3</sub>-QDs, 且在原子排列上能够形成稳定的  $\alpha$  相晶体结构. 进一步地, 离子掺杂 (例如 Ag<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, SCN<sup>-</sup>, [(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup> 等) 和石墨烯层的引入在控制 QDs 形貌、钝化表面缺陷、增强载流子寿命、提高荧光强度和改善稳定性等方面也具有显著作用[23,28,77,110—112], 如图 4(a)[113] 所示. 此外, 利用 QDs 溶液可以制备结晶致密的全无机钙钛矿薄膜且无需高温退火, 例如, Luther 课题组利用 CsPbI<sub>3</sub> QDs 制备出 PCE 分别高达 10.77%[23] 和 13.43%[110] 的量子 PSCs; Manna 研究组[114] 也报道了由 CsPbBr<sub>3</sub> QDs 胶体悬浊液制备空气中稳定的全无机 PSCs, 器件 PCE 超过 5%. QDs 薄膜的表面性质通过碘盐或者铅盐的修饰得到进一步的改善.

### 4.2 一维钙钛矿

一维纳米线具有快速的电子传输[115]、直接电荷转移途径[116] 以及低的电荷复合[117] 等优点, 不仅晶体结构和形态上各向异性, 而且具有高度的线性极化灵敏度, 因此一维全无机钙钛矿纳米线在光电探测器方面具有应用前景[118,119]. 然而由于存在

相转变问题, 在室温下合成稳定的全无机钙钛矿纳米线具有挑战性. 为了抑制相转变, Zhang 等<sup>[118]</sup>采用热注入的方式制备了  $\text{CsPbX}_3$  纳米线, 利用逐步纯化的方法得到所需的钙钛矿相结构, 并通过反应时间控制纳米线的直径. Chen 等<sup>[120]</sup>则通过低温方法以及配体包封, 同时延长生长时间来直接合成高稳定性的  $\text{CsPbI}_3$  纳米线, 空气中保持良好的稳定性达 90 天. Chen 等<sup>[121]</sup>通过在溶液中加入 PVP, 提高纳米线的结晶度和晶体取向, 从而形成

表面光滑、无晶界的全无机钙钛矿纳米线, 提高了载流子的寿命和迁移率, 其光电响应优于有机无机杂化钙钛矿纳米晶, 如图 4(b)<sup>[122]</sup>所示.

### 4.3 二维钙钛矿

二维全无机钙钛矿具有更强的激子吸收峰和发射峰以及更大的吸收截面. 与零维和一维相比, 二维形态能够有效地延长电荷分离状态, 从而能够在催化器件中提高太阳能在  $\text{H}_2$  能转换中的效率,

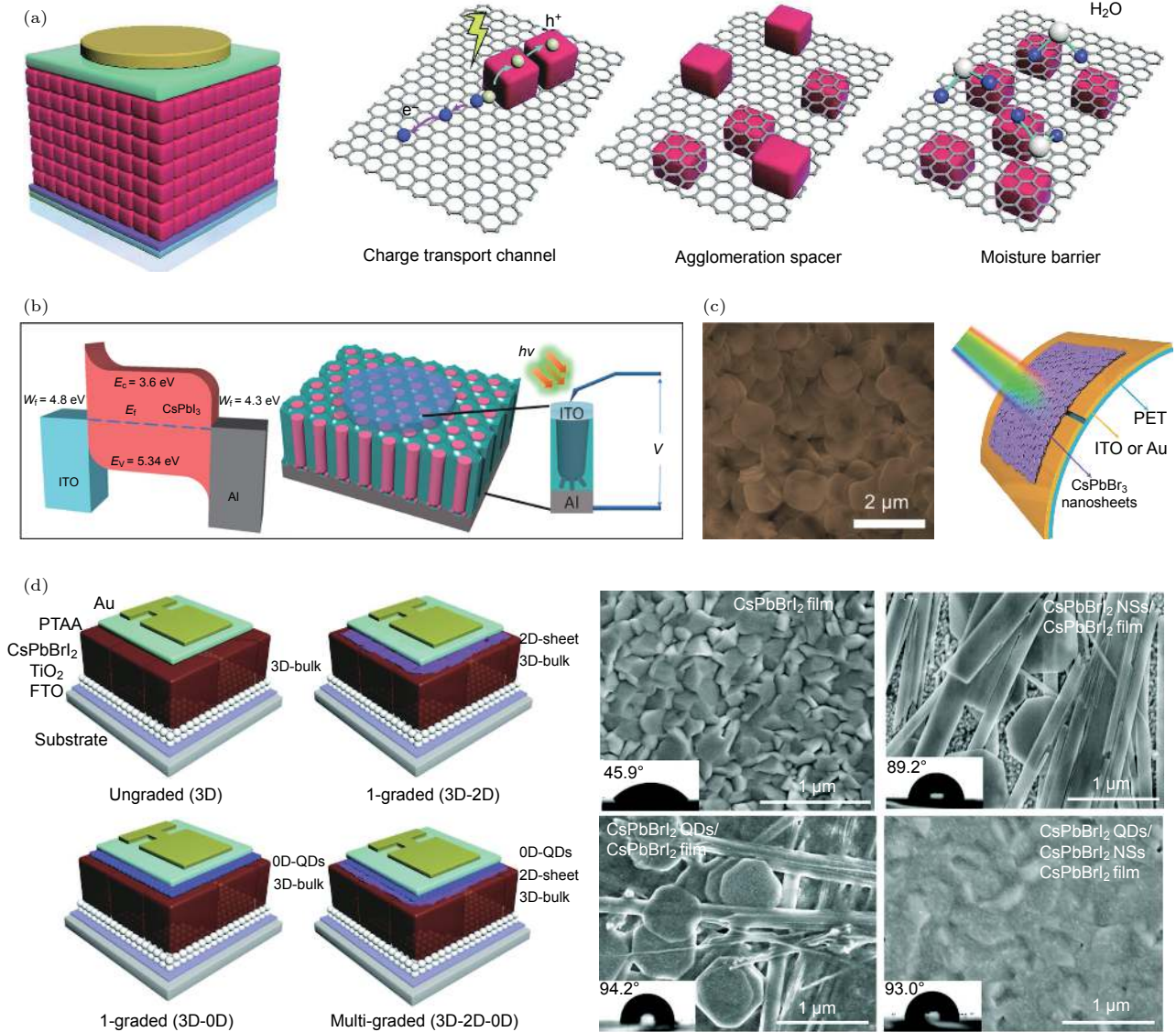


图 4 (a)  $\alpha\text{-CsPbI}_3$  QDs PCSs 的结构和基于  $\mu\text{GR}/\text{CsPbI}_3$  薄膜的 PSCs 的电荷传输过程和稳定机制的示意图<sup>[113]</sup>; (b) 基于  $\text{CsPbI}_3$  钙钛矿纳米线的光电探测器装置的能带图, 其中铝和氧化铟锡 (indium tin oxides, ITO) 作为电极, 基于  $\text{CsPbI}_3$  钙钛矿纳米线的器件的示意图, 具有面积为  $0.0314\text{ cm}^2$  的 ITO 的顶部圆形电极<sup>[122]</sup>; (c) 合成 2D 超薄  $\text{CsPbBr}_3$  纳米片高倍放大 SEM 图像<sup>[125]</sup>; (d) 分级界面的太阳能电池的结构示意图和 SEM 图像<sup>[133]</sup>

Fig. 4. (a) Architecture of the completed  $\alpha\text{-CsPbI}_3$  device and the charge transport process and stabilization mechanism for the  $\mu\text{GR}/\text{CsPbI}_3$  film based PSCs<sup>[113]</sup>; (b) band diagram for  $\text{CsPbI}_3$  perovskite nanowires (NWs)-based photodetector device and  $\text{CsPbI}_3$  perovskite NWs based device with top circular electrode<sup>[122]</sup>; (c) 2D- $\text{CsPbBr}_3$  nanosheets high-magnification SEM images<sup>[125]</sup>; (d) schematic structures of devices without and with a graded interface and SEM images of  $\text{CsPbBr}_2$  film,  $\text{CsPbBr}_2$  NSs/ $\text{CsPbBr}_2$  film,  $\text{CsPbBr}_2$  QDs/ $\text{CsPbBr}_2$  film, and  $\text{CsPbBr}_2$  QDs/ $\text{CsPbBr}_2$  NSs/ $\text{CsPbBr}_2$  film<sup>[133]</sup>.

在光电器件中也具有十分广阔的应用前景. 二维钙钛矿表现出对整个可见光谱的多功能器件的宽带隙可调性, 同时具有比三维结构更高的稳定性, 因此是调控全无机钙钛矿能级匹配、增强器件稳定性的常用手段<sup>[123]</sup>. Zhao 研究组<sup>[124]</sup> 则提出, 在 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜表面通过溶液处理引入二维钙钛矿结构, 使二维钙钛矿中的有机组分能够有效阻挡空气对 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜的影响, 从而提高器件的稳定性. 此外, Song 等<sup>[125]</sup> 和 Li 等<sup>[126]</sup> 制备出光滑致密的二维 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜, 发现其具有良好的柔韧性, 与碳纳米管结合应用在光电探测上能够获得优异的器件性能, 见图 4(c)<sup>[125]</sup>. 此外 BA<sup>+</sup> (Butyl-ammonium, 丁基铵)<sup>[127]</sup>, PEA<sup>+</sup> (Phenylethylammonium, 苯乙基铵)<sup>[128,129]</sup>, PMA<sup>+</sup> (Phenylethylammonium, 苯乙胺)<sup>[27,128]</sup> 和 NMA<sup>+</sup> (1-Naphthylmethylamine, 萘甲胺)<sup>[130]</sup> 等大半径阳离子的引入则能够改变材料的结构形成低维度钙钛矿. Li 等<sup>[128]</sup> 通过添加大半径阳离子 PEA<sup>+</sup> 将三维 CsPbI<sub>3</sub> 转变为二维, 显著地改善了膜的形态以及相稳定性. PEA<sup>+</sup> 具有较大的离子半径, 不适合角共享的 [PbI<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 的八面体框架, 会将三维钙钛矿结构进行分层, 从而形成低维的结构, 但钙钛矿薄膜并不因为 PEA 而损失了光活性. 随着 PEA 浓度的增加, 能够有效降低晶粒尺寸, 有利于膜表面的相稳定和湿度稳定性. 同时由于 PEA 引起低维结构和晶格扭曲, 会导致带隙随着 PEA 的增加而增加, 从而实现带隙的调谐并使太阳能电池实现了 5.7% 的 PCE. 此外, Jiang 等<sup>[107]</sup> 通过 PEA 诱导准二维全无机钙钛矿的形成, 进而抑制  $\alpha$  相的不良相变, 进而降低薄膜的缺陷态密度, 实现 PCE 高达 12.4% 的全无机二维 PSCs, 提高了电池的性能以及寿命. 同时, 在三维 CsPbI<sub>2</sub>Br 和 HTL 之间引入 CsPbI<sub>2</sub>Br 二维结构, 形成维度分级的 3D-2D (三维-二维) 双层薄膜, 一方面能够调整功函数, 降低界面真空能级, 优化界面能级匹配; 另一方面会引起界面能带弯曲, 形成偏置的内建电场, 进而促进空穴的提取和传输, 降低电子空穴的复合损失<sup>[131–133]</sup>, 如图 4(d)<sup>[133]</sup> 所示.

## 5 溶液法制备全无机钙钛矿的稳定性

### 5.1 热稳定性

溶液法制备钙钛矿薄膜一般需要热退火处理以促进结晶和生长, 基于导电扫描探针技术的研究

表明, 热退火在诱导薄膜结晶的同时也会引起材料晶界的融合, 有效促进电子和空穴在晶界处分裂<sup>[15]</sup>. 但与此同时, 热诱导的应力在本质上也会引起钙钛矿材料结构的不稳定性. 由于有机基团的存在, 热退火处理时 MAPbI<sub>3</sub> (85 °C) 和 FAPbI<sub>3</sub> (150 °C) 薄膜都会出现热分解现象, 例如 MAPbI<sub>3</sub> 热分解为 PbO 和 PbI<sub>2</sub> 本体<sup>[15]</sup>. 而全无机钙钛矿薄膜 (如 CsPbI<sub>2</sub>Br, CsPbBr<sub>3</sub>) 在 20%—25% 相对湿度、85 °C 条件下连续加热 270 min, 其组分结构未发生改变, 吸收光谱基本保持稳定<sup>[134]</sup>, 如图 5(a)<sup>[135]</sup> 所示. 阴极发光光谱 (cathodoluminescence spectroscopy, CL) 的研究进一步表明, 有机无机杂化钙钛矿材料在阴极射线的热作用下, 其  $\alpha$  相的激子峰会随着热功率升高而减弱, 同时出现非光伏相的高能量新峰, 但是对于以 CsPbI<sub>3</sub> 为代表的全无机钙钛矿来说, 随着热功率的不断提高, 并不会出现  $\alpha$  相信号的减弱以及高能峰. 因此, 全无机钙钛矿表现出比杂化钙钛矿更好的热稳定性.

### 5.2 光稳定性

可见光的照射常会诱导有机无机杂化钙钛矿中的有机阳离子发生迁移, 进而引起晶格结构的改变, 导致卤化物的形成, 出现相分离现象, 最终严重影响载流子传输并限制器件性能, 见图 5(b)<sup>[16]</sup> 和图 5(c)<sup>[15]</sup>. Zhou 等<sup>[18]</sup> 发现, MAPbI<sub>3</sub> 在 10 s 的光照作用下 MA<sup>+</sup> 即开始迁移并出现相分离, 随着光照强度的增加, 迁移势垒从 0.62 eV 降到 0.07 eV, 离子迁移更加剧烈. 相较而言, 以 CsPbI<sub>3</sub> 为代表的全无机钙钛矿由于具有更高的离子迁移势垒或者离子的迁移在 CsPbI<sub>3</sub> 中并不依赖于光照, 因而保证了全无机体系在光照下更优异的稳定性. McGehee 研究组<sup>[136]</sup> 的研究证实了这一点, 他们发现 CsPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> 比 MAPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> 具有更弱的光致相分离现象和更宽的光稳定组分范围.

进一步的研究指出, 全无机钙钛矿在光照下不仅没有出现相分离, 其相应的吸收光谱的吸收强度在连续光照后还出现了增强, 这主要来源于光诱导的材料再结晶过程, 通过 SEM 和开尔文探针力显微镜 (Kelvin probe force microscopy, KPFM) 可以发现薄膜表面出现 CsPbBr<sub>3</sub> 的再结晶, 形成更小的晶粒, 但是并未发生类似 MAPbBr<sub>3</sub> 的相分解<sup>[15,135,137,138]</sup>.

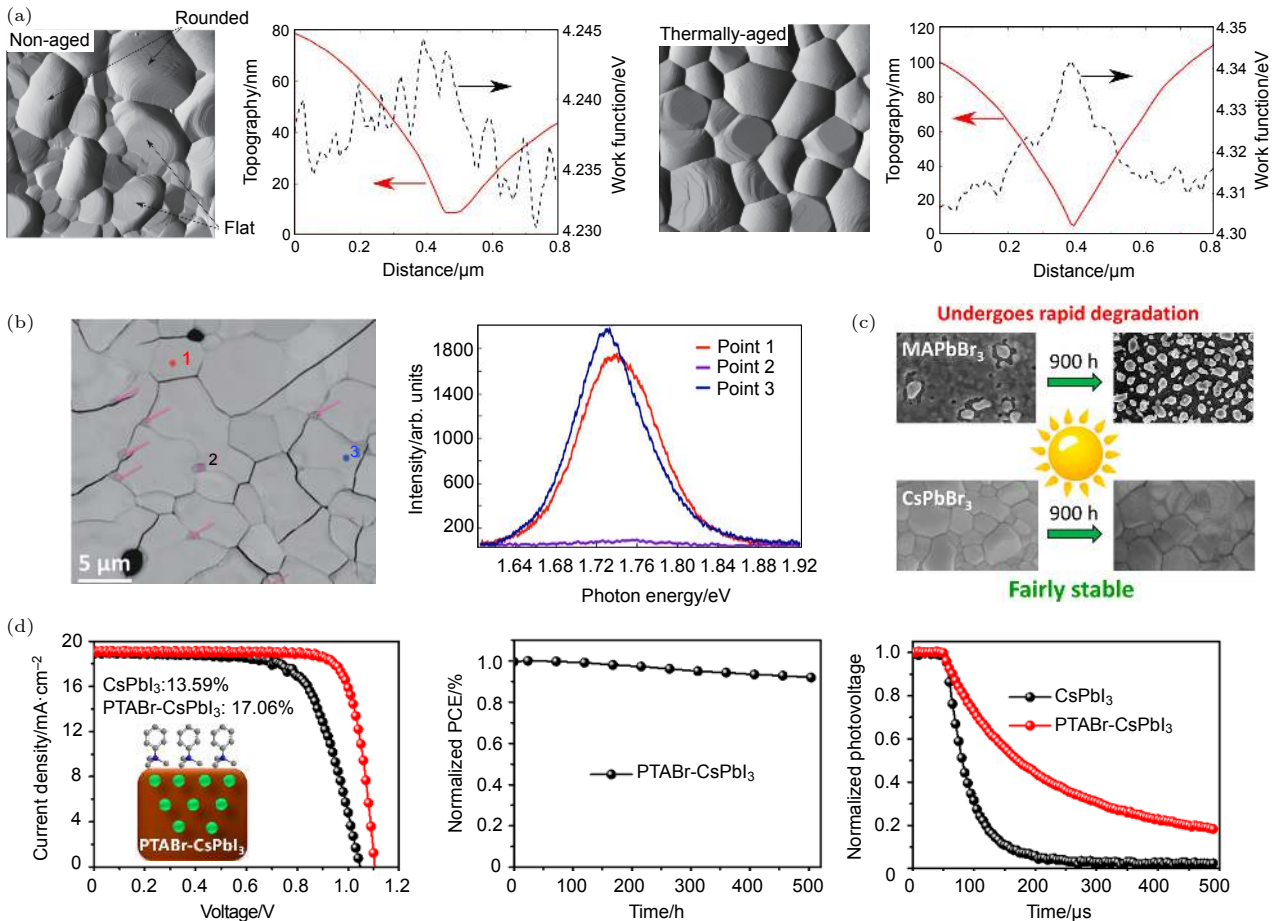


图 5 (a) KPFM 测量非老化和热老化的 CsPbBr<sub>3</sub> 振幅, 晶界上的形貌和功函数信号<sup>[135]</sup>; (b) CsPbBr<sub>3</sub> 在 5 kV, 1 nA 和点 1, 2 和 3 的 CL 光谱下的 SEM 图像<sup>[16]</sup>; (c) 在光照射前后比较 CsPbBr<sub>3</sub> 和 MAPbBr<sub>3</sub> 之间的 SEM 图像的示意图<sup>[15]</sup>; (d) CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜上的梯度 Br 掺杂和 PTA 有机阳离子表面钝化的示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 5. (a) KPFM measurement on the non-aged and thermally aged CsPbBr<sub>3</sub> amplitude, cross-sections of topography and work function signals over the grain boundary<sup>[135]</sup>; (b) SEM image of CsPbBr<sub>3</sub> under 5 kV, 1 nA, and CL spectra of points 1, 2 and 3<sup>[16]</sup>; (c) schematic comparing SEM images between the CsPbBr<sub>3</sub> and MAPbBr<sub>3</sub> before and after illumination<sup>[15]</sup>; (d) gradient Br doping and PTA organic cation surface passivation on CsPbBr<sub>3</sub> perovskite thin film<sup>[27]</sup>.

### 5.3 湿度稳定性

湿度是造成全无机钙钛矿不稳定的重要因素。基于阴极发光 (cathodoluminescence, CL) 光谱的研究表明, 全无机钙钛矿  $\alpha$  相向  $\delta$  相的转变开始于晶粒的晶界处<sup>[16]</sup>, 晶界处的结构缺陷会与周围的水分子相互作用从而引发相变, 并从晶界开始往晶粒内部扩散, 最终造成整个薄膜的分解。

为了提高全无机钙钛矿在湿度条件下的稳定性, 需要抑制水分子入侵诱导相变的过程。Zhao 研究组提出<sup>[129]</sup> 通过 PEAI 对  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> 表面进行溶液修饰从而在表面引入一层二维钙钛矿, 其有机阳离子表面能够有效阻挡空气中的水对  $\alpha$  相钙钛矿的影响, 提高了钙钛矿的稳定性。此外, Zhao 研究组<sup>[27]</sup> 通过 PTABr (Phenyltrimethylammonium

bromide, 苯基三甲基溴化铵) 对制备好的  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> 薄膜进行表面处理, 如图 5(d) 所示, PTABr 的疏水性能能够有效阻挡表面的水分子侵入, 增强了薄膜的稳定性, 同时基于梯度溴掺杂诱导晶粒生长, 在太阳能电池中实现了 17% 以上的光电转换效率, 这是目前全无机 PSCs 的最高效率。

## 6 其他制备方法

全无机钙钛矿的制备方法除了以上介绍的溶液法, 还包括气相或者气相辅助法。气相法是目前制备大面积和规模化生产 PSCs 方法中最简单有效的方法之一, 具有广阔的应用前景<sup>[108,139]</sup>。气相法能够有效避免有机溶剂的残留, 避免对器件性能存在负面影响<sup>[140,141]</sup>。同时真空蒸发的方法能够制

表 1 溶液法及其他方法全无机 PSCs 性能

Table 1. Performance of all inorganic perovskite solar cells fabricated by solution or other process.

电池结构	制备方法	$V_{OC}/V$	$J_{sc}/mA \cdot cm^{-2}$	FF/%	PCE/%	参考文献
FTO/PEDOT:PSS/CsPbI <sub>3</sub> /PCBM/Al	溶液法	~0.9	3		1.7	[26]
FTO/c-TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	溶液法	0.8	12		2.9	[26]
FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	溶液法	~0.6	8		1.3	[26]
FTO/c-TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> /CuI/Au	溶液法	0.89	16.02	56.59	8.07	[149]
FTO/c-TiO <sub>2</sub> /CsPb <sub>0.96</sub> Bi <sub>0.04</sub> I <sub>3</sub> /CuI/Au	溶液法	0.97	18.76	72.59	13.21	[149]
FTO/TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Ag	溶液法	0.66	11.92	52.47	4.13	[39]
FTO/c-TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> /Carbon	溶液法	0.67	14.31	48	4.65	[38]
FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> /Carbon	溶液法	0.58	13.74	44	3.48	[38]
FTO/TiO <sub>2</sub> /AX-coatedCsPbI <sub>3</sub> -QDs/Spiro-OMeTAD/MoO <sub>x</sub> /Al	溶液法	1.16	15.24	76.63	13.43	[110]
FTO/TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> QDs/Spiro-OMeTAD/MoO <sub>x</sub> /Al	溶液法	1.23	13.47	65	10.77	[23]
MgF <sub>2</sub> /FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /CsPb <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> I <sub>3</sub> /P3HT/Au	溶液法	0.95	17.9	80	13.5	[78]
ITO/PTAA/zwitterion-CsPb(I <sub>0.98</sub> Cl <sub>0.02</sub> ) <sub>3</sub> /PCBM/C <sub>60</sub> /BCP/Al	溶液法	1.09	14.9	70	11.4	[150]
ITO/TiO <sub>2</sub> /CsPbBr <sub>3</sub> /Carbon	溶液法	0.64	5.3	64	3.9	[151]
FTO/TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>2</sub> Br-0.02MnCl <sub>2</sub> /PCBM/Ag	溶液法	1.172	14.37	80	13.47	[85]
FTO/TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>2</sub> Br/PTAA/Au	溶液法	1.177	14.25	80.2	13.45	[77]
FTO/TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> QDs/PTAA/Au	溶液法	1.192	11.75	78.3	10.97	[77]
FTO/c-TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> -0.05DETAL <sub>3</sub> /P3HT/Au	溶液法	1.06	12.21	61	7.89	[101]
FTO/TiO <sub>2</sub> /quasi-2D Cs <sub>0.9</sub> PEA <sub>0.1</sub> PbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	溶液法	0.838	10.96	62	5.7	[128]
FTO/NiO <sub>x</sub> /InCl <sub>3</sub> :CsPbI <sub>2</sub> Br/ZnO@C <sub>60</sub> /Ag	溶液法	1.15	15.1	78	13.57	[91]
FTO/NiO <sub>x</sub> /CsPbI <sub>2</sub> Br/ZnO@C <sub>60</sub> /Ag	溶液法	1.1	15.1	78	12.92	[91]
FTO/TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> /Carbon	溶液法	0.79	18.5	65	9.5	[37]
FTO/TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> QDs/PTB7/MoO <sub>x</sub> /Ag	溶液法	1.27	12.39	80	12.55	[112]
FTO/c-TiO <sub>2</sub> /BA <sub>2</sub> CsPb <sub>2</sub> I <sub>7</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	溶液法	0.957	8.88	57	4.84	[127]
FTO/TiO <sub>2</sub> /CsPb <sub>0.995</sub> Mn <sub>0.005</sub> I <sub>1.01</sub> Br <sub>1.99</sub> /Carbon	溶液法	0.99	13.15	57	7.36	[86]
FTO/bl-TiO <sub>2</sub> /2 wt% Sn-TiO <sub>2</sub> /Cs <sub>2</sub> SnI <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> /solid state Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> based HTM/LPAH	溶液法	0.563	6.22	57.7	2.025	[52]
FTO/TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>2</sub> Br/CsPbI <sub>3</sub> QDs/PTAA/Au	溶液法	1.204	15.25	78.7	14.45	[77]
FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /CsPbBr <sub>3</sub> /MoS <sub>2</sub> QDs/Carbon	喷涂法	1.307	6.55	79.4	6.80	[152]
FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	喷涂法	1.121	7.9	70	6.2	[59]
FTO/SnO <sub>2</sub> QDs/CsPbBr <sub>3</sub> /carbon	溶液法	1.572	7.68	75	9.15	[50]
ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr <sub>3</sub> /PCBM/Ag	溶液法	0.982	5.9	73.7	4.5	[135]
FTO/m-TiO <sub>2</sub> /CsPbBr <sub>3</sub> /CsBi <sub>2/3</sub> Br <sub>3</sub> /carbon	溶液法	1.594	7.75	80.9	10.0	[50]
FTO/SnO <sub>2</sub> QDs/CsPbBr <sub>3</sub> /CsSnBr <sub>3</sub> QDs/carbon	溶液法	1.610	7.8	84.4	10.6	[50]
FTO/m-TiO <sub>2</sub> /Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub> /Spiro-MeOTAD/Ag	溶液法	0.98	3.93	63	2.43	[76]
FTO/TiO <sub>2</sub> /PTABrCsPbI <sub>3</sub> /Spiro-MeOTAD/Ag	溶液法	1.104	19.15	68.5	17.06	[27]
FTO/TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> /Spiro-MeOTAD/Ag	溶液法	1.051	18.89	68.5	13.61	[27]
PET/ITO/TiO <sub>2</sub> /CsPb <sub>0.96</sub> Bi <sub>0.04</sub> I <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	溶液-气相 辅助法	1.05	15.11	72.32	11.47	[87]
ITO/TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> /P3HT/Au	气相法	1.063	13.8	71.6	10.5	[142]
ITO/TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> /Au	气相法	0.959	8.7	56	4.7	[46]
ITO/C <sub>60</sub> /CsPbI <sub>2</sub> Br/TAPC/MoO <sub>3</sub> /Ag	气相法	1.15	15.2	67	11.7	[140]
FTO/TiO <sub>2</sub> /CsPbI <sub>3</sub> /P3HT/Ag	气相法	0.79	12.06	72	6.79	[146]

备出无孔洞钙钛矿薄膜, 粗糙度低<sup>[46,142–144]</sup>.

双源热共蒸镀法为气相法的一种<sup>[145]</sup>, 通常在真空室中升华一种或者两种前驱体. 利用 CsI 与 PbI<sub>2</sub> 共蒸发, 然后将薄膜热退火, 能够使 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜由正方晶相转变为高温立方相, 形成迟滞性低、高效的平面异质结太阳能电池, 其 PCE 达 10%. CsPbI<sub>3</sub> 薄膜在超高真空下通过 CsX 和 PbX<sub>2</sub> 前驱体的共蒸发制备的全无机 PSCs 的 PCE 超过 11%<sup>[140]</sup>.

除了双源共蒸的方法, Shahiduzzaman 等<sup>[146]</sup>通过交替真空沉积促进 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜插层控制的新方法, 通过 PbI<sub>2</sub>/CsI 逐层沉积, 控制沉积层数, 实现精确插层控制 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜. 完全转化的 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜能够有效防止载流子复合同时增强电荷的分离和运输速率, 实现了 PCE 达 6.79% 的太阳能电池. 此外, 通过真空沉积的方法制备高质量的 Cs<sub>2</sub>TiBr<sub>6</sub> 薄膜, 具有 1.8 eV 的带隙, 载流子扩散长度达 100 nm 以上并拥有合适的能级和材料的环境应力稳定性<sup>[147]</sup>. Moghe 等<sup>[148]</sup>通过连续沉积 SnBr<sub>2</sub> 和 CsBr 薄膜, 并采用气相掺杂 SnF<sub>2</sub> 钝化提高 Sn 基钙钛矿在空气中的稳定性. 利用热气相沉积的方法生长 CsSnBr<sub>3</sub> 的 PSCs 具有十分良好的稳定性, 暴露在空气中也能在 24 h 后维持 100% 的光吸收特性.

此外, Hu 等<sup>[87]</sup>还开发了真空辅助溶液方法, 将旋涂好的薄膜, 室温下放置在密闭容器中抽真空, 使溶剂迅速挥发, 在室温下制备了 CsPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>I<sub>3</sub>PSCs. 这种方法能够有效地避免传统退火过程中为了引起钙钛矿从  $\delta$  相转变到  $\alpha$  相相变可能引起的钙钛矿层和基底之间的热膨胀失配, 同时也会避免在整个过程中不必要的相变过程. 同时, 制备出的晶粒尺寸比退火薄膜晶粒尺寸更小, 这有利于其稳定性的提高<sup>[26,39,104,149]</sup>, 器件的 PCE 也达到了 11.47%<sup>[87]</sup>. 基于上述内容, 表 1 还总结了不同方法制备全无机钙钛矿太阳能电池的光电转化性能<sup>[150–152]</sup>, 其中 FF 为填充因子 (fill factor),  $J_{sc}$  为短路电流密度.

## 7 总结与展望

全无机钙钛矿材料克服了有机无机杂化钙钛矿材料中的有机物的光、湿、热不稳定性等问题, 对提高器件的稳定性极具潜力. 然而在获得高效稳定的全无机 PSCs 的过程中, 仍需解决诸如常温相

变、组分调控、晶体缺陷过多等问题. 本文主要回顾了近年来在采用溶液法制备全无机 PSCs 方面取得的进展. 溶液法不仅具有较低的制备成本, 并且能通过灵活的调控溶液组分、精确的控制制膜条件来优化钙钛矿结晶及降低缺陷态密度, 提高器件的稳定性. 虽然上述内容为提高和优化全无机 PSCs 性能提供了可行的解决方案, 但由于器件的 PCE 仍远远落后于商业化太阳能电池的效率门槛, 因此提高器件光伏性能同时维持优异的稳定性是推进全无机钙钛矿产业化最紧迫的方向. 为进一步提高全无机钙钛矿器件的性能和稳定性, 可以从以下五方面加以考虑.

1) 对于全无机钙钛矿, 特别是 CsPbI<sub>3</sub> 和 CsSnI<sub>3</sub>, 首先需要对其降解或者相转变的机理进行深入研究, 并探讨不同维度材料的结晶动力学的过程; 其次对全无机钙钛矿材料的缺陷态形成机制、环境因素对材料性能和稳定性的关联性进行全面的理解和分析, 并探索表面修饰方法, 优化表界接触以提高载流子提取和收集能力<sup>[153–155]</sup>; 同时, 通过全无机钙钛矿纳米晶特有的应变作用, 对半导体材料的电子结合和载流子动力学行为进行调控, 从基础机理角度理解材料微结构与光伏性能之间的构效关系<sup>[156]</sup>.

2) 寻找新型的全无机钙钛矿材料, 解决 Pb 基全无机钙钛矿 (如 Cs-Ti-Br, Cs-Ge-I, Cs-Si-I) 的环境污染隐患<sup>[147,157,158]</sup>. 设计其光学带隙结构并构建新的全无机 PSCs 构架, 实现器件界面电荷提取和封装的优化<sup>[50]</sup>.

3) 调节全无机钙钛矿材料的带隙范围, 使其能应用于硅-钙钛矿 (Si-PVK) 叠层太阳能电池. Si 的带隙为 1.1 eV, 则全无机钙钛矿材料需要在 1.75 eV 左右尽可能吸光, 以提高整体串联电池的 PCE. 因此, 设计和实现新型全无机钙钛矿的带隙调节对于 Si-PVK 串联电池的商业化应用具有十分大的研究意义<sup>[159]</sup>.

4) 建立全无机钙钛矿的理论模型. 虽然目前已获得了全无机 PSCs 器件基于实验的初步性能参数, 但却缺乏对其性能与关键参数相关联核心物理模型的构建. 如何模拟全无机钙钛矿在光照以及热环境中的动力学, 对其性能优化以及器件构建都具有十分重要的指导意义<sup>[160,161]</sup>.

5) 设计新型结构太阳能电池. 由于全无机钙钛矿的带隙可调谐, 能够将大带隙的全无机钙钛矿

应用在串联结构的太阳能电池中, 或者作为硅基或其他商业太阳能电池的附加装置. 新型的太阳能电池结构能够改善传统结构太阳能电池的性能, 如降低热力学损失 (棱柱形 PSCs)<sup>[162]</sup>、提高短路电流上限 (钙钛矿-有机体异质结太阳能电池)<sup>[163,164]</sup>、实现高能 and 低能光子的选择性吸收 (硅基钙钛矿串联太阳能电池、折叠反串联结构)<sup>[130,165]</sup>. 因此, 对全无机 PSCs 进行结构设计和不同类型太阳能电池结合是提高太阳能电池性能的可行方法.

## 参考文献

- [1] Fan W L, Yang Z L, Zhang Z Y, Qi J J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 228801 (in Chinese) [范伟利, 杨宗林, 张振云, 齐俊杰 2018 物理学报 **67** 228801]
- [2] Hu Q, Zhao L, Wu J, Gao K, Luo D, Jiang Y, Zhang Z, Zhu C, Schaible E, Hexemer A, Wang C, Liu Y, Zhang W, Grätzel M, Liu F, Russell T P, Zhu R, Gong Q 2017 *Nat. Commun.* **8** 15688
- [3] Luo D, Yang W, Wang Z, Sadhanala A, Hu Q, Su R, Shivanna R, Trindade G F, Watts J F, Xu Z, Liu T, Chen K, Ye F, Wu P, Zhao L, Wu J, Tu Y, Zhang Y, Yang X, Zhang W, Friend R H, Gong Q, Snaith H J, Zhu R 2018 *Science* **360** 1442
- [4] Chen K, Hu Q, Liu T, Zhao L, Luo D, Wu J, Zhang Y, Zhang W, Liu F, Russell T P, Zhu R, Gong Q 2016 *Adv. Mater.* **28** 10718
- [5] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [6] 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, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [7] NREL 2019 *Best Research-Cell Efficiencies* <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> [2019-03-12]
- [8] Chung I, Lee B, He J, Chang R P H, Kanatzidis M G 2012 *Nature* **485** 486
- [9] Chen Z, Wang J J, Ren Y, Yu C, Shum K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 093901
- [10] Zeng Q, Zhang X, Liu C, Feng T, Chen Z, Zhang W, Zheng W, Zhang H, Yang B 2019 *Sol. RRL* **3** 1800239
- [11] Cui P, Wei D, Ji J, Song D, Li Y, Liu X, Huang J, Wang T, You J, Li M 2017 *Sol. RRL* **1** 1600027
- [12] Ahn N, Kwak K, Jang M S, Yoon H, Lee B Y, Lee J K, Pikhitsa P V, Byun J, Choi M 2016 *Nat. Commun.* **7** 13422
- [13] Park N G, Grätzel M, Miyasaka T, Zhu K, Emery K 2016 *Nat. Energy* **1** 16152
- [14] Zhao A, Chen Y L, Yan J, Zhang C X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 106701 (in Chinese) [张翱 陈, 闫君, 张春秀 2018 物理学报 **67** 106701]
- [15] Akbulatov A F, Luchkin S Y, Frolova L A, Dremova N N, Gerasimov K L, Zhidkov I S, Anokhin D V, Kurmaev E Z, Stevenson K J, Troshin P A 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1211
- [16] Xiao C, Li Z, Guthrey H, Moseley J, Yang Y, Wozny S, Moutinho H, To B, Berry J J, Gorman B, Yan Y, Zhu K, Al-Jassim M 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 26904
- [17] Liang J, Liu J, Jin Z 2017 *Sol. RRL* **1** 1700086
- [18] Zhou W, Zhao Y, Zhou X, Fu R, Li Q, Zhao Y, Liu K, Yu D, Zhao Q 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4122
- [19] Unger E L, Hoke E T, Bailie C D, Nguyen W H, Bowring A R, Heumüller T, Christoforo M G, McGehee M D 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3690
- [20] Tress W, Marinova N, Moehl T, Zakeeruddin S M, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 995
- [21] Lau C F J, Zhang M, Deng X, Zheng J, Bing J, Ma Q, Kim J, Hu L, Green M A, Huang S, Ho-Baillie A 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2319
- [22] Lu C, Li H, Kolodziejski K, Dun C, Huang W, Carroll D, Geyer S M 2018 *Nano Res.* **11** 762
- [23] Swarnkar A, Marshall A R, Sanhira E M, Chernomordik B D, Moore D T, Christians J A, Chakrabarti T, Luther J M 2016 *Science* **354** 92
- [24] Huang H, Chen B, Wang Z, Hung T F, Susha A S, Zhong H, Rogach A L 2016 *Chem. Sci.* **7** 5699
- [25] De Roo J, Ibanez M, Geiregat P, Nedelcu G, Walravens W, Maes J, Martins J C, van Driessche I, Kovalenko M V, Hens Z 2016 *ACS Nano* **10** 2071
- [26] Eperon G E, Paternò G M, Sutton R J, Zampetti A, Haghighirad A A, Cacialli F, Snaith H J 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 19688
- [27] Wang Y, Zhang T, Kan M, Zhao Y 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 12345
- [28] Lu M, Zhang X, Bai X, Wu H, Shen X, Zhang Y, Zhang W, Zheng W, Song H, Yu W W, Rogach A L 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1571
- [29] Fu L, Zhang Y, Chang B, Li B, Zhou S, Zhang L, Yin L 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 13263
- [30] Stoddard R J, Rajagopal A, Palmer R L, Braly I L, Jen A K Y, Hillhouse H W 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1261
- [31] Travis W, Glover E N K, Bronstein H, Scanlon D O, Palgrave R G 2016 *Chem. Sci.* **7** 4548
- [32] Luo P, Zhou Y, Zhou S, Lu Y, Xu C, Xia W, Sun L 2018 *Chem. Eng. J.* **343** 146
- [33] Zhang L, Li B, Yuan J, Wang M, Shen T, Huang F, Wen W, Cao G, Tian J 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 3646
- [34] Li X, Yu D, Cao F, Gu Y, Wei Y, Wu Y, Song J, Zeng H 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 5903
- [35] García de Arquer F P, Armin A, Meredith P, Sargent E H 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16100
- [36] Voznyy O, Sutherland B R, Ip A H, Zhitomirsky D, Sargent E H 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17026
- [37] Xiang S, Fu Z, Li W, Wei Y, Liu J, Liu H, Zhu L, Zhang R, Chen H 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1824
- [38] Liang J, Wang C, Zhao P, Lu Z, Ma Y, Xu Z, Wang Y, Zhu H, Hu Y, Zhu G, Ma L, Chen T, Tie Z, Liu J, Jin Z 2017 *Nanoscale* **9** 11841
- [39] Luo P, Xia W, Zhou S, Sun L, Cheng J, Xu C, Lu Y 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 3603
- [40] Ramadan A J, Rochford L A, Fearn S, Snaith H J 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4172
- [41] Correa Baena J P, Steier L, Tress W, Saliba M, Neutzner S, Matsui T, Giordano F, Jacobsson T J, Srimath Kandada A R, Zakeeruddin S M, Petrozza A, Abate A, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Hagfeldt A 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2928
- [42] Wang P, Zhang X, Zhou Y, Jiang Q, Ye Q, Chu Z, Li X,

- Yang X, Yin Z, You J 2018 *Nat. Commun.* **9** 2225
- [43] Yu B, Zhang H, Wu J, Li Y, Li H, Li Y, Shi J, Wu H, Li D, Luo Y, Meng Q 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 19810
- [44] Zhu W, Zhang Q, Zhang C, Zhang Z, Chen D, Lin Z, Chang J, Zhang J, Hao Y 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 4991
- [45] Liu C, Li W, Chen J, Fan J, Mai Y, Schropp R E I 2017 *Nano Energy* **41** 75
- [46] Ma Q, Huang S, Wen X, Green M A, Ho-Baillie A W Y 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502202
- [47] Sutton R J, Eperon G E, Miranda L, Parrott E S, Kamino B A, Patel J B, Hörantner M T, Johnston M B, Haghighirad A A, Moore D T, Snaith H J 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502458
- [48] Duan J, Zhao Y, He B, Tang Q 2018 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **57** 3787
- [49] Hoffman J B, Zaiats G, Wappes I, Kamat P V 2017 *Chem. Mat.* **29** 9767
- [50] Liu X, Tan X, Liu Z, Ye H, Sun B, Shi T, Tang Z, Liao G 2019 *Nano Energy* **56** 184
- [51] Zhao Y, Duan J, Yuan H, Wang Y, Yang X, He B, Tang Q 2019 *Sol. RRL* **3** 1800284
- [52] Lee B, Krenselewski A, Baik S I, Seidman D N, Chang R P H 2017 *Sustain. Energy Fuels* **1** 710
- [53] Song L, Wang W, Körstgens V, González D M, Yao Y, Minar N K, Feckl J M, Peters K, Bein T, Fattakhova-Rohlfing D, Santoro G, Roth S V, Müller-Buschbaum P 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 1498
- [54] Su B, Caller-Guzman H A, Korstgens V, Rui Y, Yao Y, Saxena N, Santoro G, Roth S V, Müller-Buschbaum P 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 43724
- [55] Heo J H, Lee M H, Jang M H, Im S H 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 17636
- [56] Zheng Y, Kong J, Huang D, Shi W, McMillon-Brown L, Katz H E, Yu J, Taylor A D 2018 *Nanoscale* **10** 11342
- [57] Cheng J, Hu R, Meng X, Li Y, Yan X, Yang X, Liao X, Li L, Pei Q, Chong K B 2018 *Sol. RRL* **2** 1800064
- [58] Cheng J, Hu R, Wang Q, Zhang C, Xie Z, Long Z, Yang X, Li L 2015 *Int. J. Photoenergy* **2015** 201472
- [59] Lau C F J, Deng X, Ma Q, Zheng J, Yun J S, Green M A, Huang S, Ho-Baillie A W Y 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 573
- [60] Ruan W, Hu Y, Qiu T, Bai F, Zhang S, Xu F 2019 *J. Phys. Chem. Solids* **127** 258
- [61] Zhou H, Fan L, He G, Yuan C, Wang Y, Shi S, Sui N, Chen B, Zhang Y, Yao Q, Zhao J, Zhang X, Yin J 2018 *RSC Adv.* **8** 29089
- [62] Yang Z, Wang M, Li J, Dou J, Qiu H, Shao J 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 26387
- [63] Liao H, Guo S, Cao S, Wang L, Gao F, Yang Z, Zheng J, Yang W 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1800346
- [64] Wang Y, Zhu Y, Huang J, Cai J, Zhu J, Yang X, Shen J, Jiang H, Li C 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4253
- [65] Li Y, Duan J, Yuan H, Zhao Y, He B, Tang Q 2018 *Sol. RRL* **2** 1800164
- [66] Nam J K, Chai S U, Cha W, Choi Y J, Kim W, Jung M S, Kwon J, Kim D, Park J H 2017 *Nano Lett.* **17** 2028
- [67] Bu T, Liu X, Zhou Y, Yi J, Huang X, Luo L, Xiao J, Ku Z, Peng Y, Huang F, Cheng Y B, Zhong J 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 2509
- [68] Lee J H, Bristowe N C, Lee J H, Lee S H, Bristowe P D, Cheetham A K, Jang H M 2016 *Chem. Mat.* **28** 4259
- [69] Son D Y, Kim S G, Seo J Y, Lee S H, Shin H, Lee D, Park N G 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 1358
- [70] Krieg F, Ochsenbein S T, Yakunin S, Ten Brinck S, Aellen P, Suess A, Clerc B, Guggisberg D, Nazarenko O, Shynkarenko Y, Kumar S, Shih C J, Infante I, Kovalenko M V 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 641
- [71] Yang D, Li X, Zeng H 2018 *Adv. Mater. Inter.* **5** 1701662
- [72] Kumar M H, Dharani S, Leong W L, Boix P P, Prabhakar R R, Baikie T, Shi C, Ding H, Ramesh R, Asta M, Graetzel M, Mhaisalkar S G, Mathews N 2014 *Adv. Mater.* **26** 7122
- [73] Xiang S, Li W, Wei Y, Liu J, Liu H, Zhu L, Chen H 2018 *Nanoscale* **10** 9996
- [74] Zhao S, Yamamoto K, Iikubo S, Hayase S, Ma T 2018 *J. Phys. Chem. Solids* **117** 117
- [75] Akkerman Q A, Meggiolaro D, Dang Z, de Angelis F, Manna L 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2183
- [76] Greul E, Petrus Michiel L, Binek A, Docampo P, Bein T 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 19972
- [77] Bian H, Bai D, Jin Z, Wang K, Liang L, Wang H, Zhang J, Wang Q, Liu S 2018 *Joule* **2** 1500
- [78] Lau C F J, Deng X, Zheng J, Kim J, Zhang Z, Zhang M, Bing J, Wilkinson B, Hu L, Patterson R, Huang S, Ho-Baillie A 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 5580
- [79] Yang R X, Skelton J M, da Silva E L, Frost J M, Walsh A 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4720
- [80] Ju M G, Dai J, Ma L, Zeng X C 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 8038
- [81] Noel N K, Stranks S D, Abate A, Wehrenfennig C, Guarnera S, Haghighirad A A, Sadhanala A, Eperon G E, Pathak S K, Johnston M B, Petrozza A, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3061
- [82] Hao F, Stoumpos C C, Chang R P, Kanatzidis M G 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8094
- [83] Swarnkar A, Mir W J, Nag A 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 286
- [84] Sabba D, Mulmudi H K, Prabhakar R R, Krishnamoorthy T, Baikie T, Boix P P, Mhaisalkar S, Mathews N 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 1763
- [85] Bai D, Zhang J, Jin Z, Bian H, Wang K, Wang H, Liang L, Wang Q, Liu S F 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 970
- [86] Liang J, Liu Z, Qiu L, Hawash Z, Meng L, Wu Z, Jiang Y, Ono L K, Qi Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800504
- [87] Hu Y, Zhang S, Shu T, Qiu T, Bai F, Ruan W, Xu F 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 20365
- [88] Ge S, Wang Y, Xiang Z, Cui Y 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 24620
- [89] Jena A K, Kulkarni A, Sanehira Y, Ikegami M, Miyasaka T 2018 *Chem. Mat.* **31** 6668
- [90] Duan J, Zhao Y, Yang X, Wang Y, He B, Tang Q 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1802346
- [91] Liu C, Li W, Li H, Wang H, Zhang C, Yang Y, Gao X, Xue Q, Yip H L, Fan J, Schropp R E I, Mai Y 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803572
- [92] Liang J, Zhao P, Wang C, Wang Y, Hu Y, Zhu G, Ma L, Liu J, Jin Z 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 14009
- [93] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Krieg F, Caputo R, Hendon C H, Yang R X, Walsh A, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 3692
- [94] Dastidar S, Egger D A, Tan L Z, Cromer S B, Dillon A D, Liu S, Kronik L, Rappe A M, Fafarman A T 2016 *Nano Lett.* **16** 3563



- [95] Diroll B T, Nedelcu G, Kovalenko M V, Schaller R D 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606750
- [96] Mondal N, De A, Samanta A 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 3673
- [97] Han G, Hadi H D, Brumo A, Kulkarni S A, Koh T M, Wong L H, Soci C, Mathews N, Zhang S, Mhaisalkar S G 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 13884
- [98] Zheng Y, Shi W, Kong J, Huang D, Katz H E, Yu J, Taylor A D 2017 *Small Methods* **1** 1700244
- [99] Jeong B, Han H, Choi Y J, Cho S H, Kim E H, Lee S W, Kim J S, Park C, Kim D, Park C 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706401
- [100] Li B, Zhang Y, Fu L, Yu T, Zhou S, Zhang L, Yin L 2018 *Nat. Commun.* **9** 1076
- [101] Ding X, Chen H, Wu Y, Ma S, Dai S, Yang S, Zhu J 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 18258
- [102] Ke Y, Wang N, Kong D, Cao Y, He Y, Zhu L, Wang Y, Xue C, Peng Q, Gao F, Huang W, Wang J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 380
- [103] Zhang F, Kim D H, Zhu K 2018 *Curr. Opin. Electr.* **11** 105
- [104] Heo D Y, Han S M, Woo N S, Kim Y J, Kim T Y, Luo Z, Kim S Y 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 15903
- [105] Zhao B, Jin S, Huang S, Liu N, Ma J Y, Xue D J, Han Q, Ding J, Ge Q Q, Feng Y, Hu J S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 11716
- [106] Huang Y, Yin W J, He Y 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 1345
- [107] Jiang Y, Yuan J, Ni Y, Yang J, Wang Y, Jiu T, Yuan M, Chen J 2018 *Joule* **2** 1356
- [108] Lin D, Zhang T, Wang J, Long M, Xie F, Chen J, Wu B, Shi T, Yan K, Xie W, Liu P, Xu J 2019 *Nano Energy* **59** 619
- [109] Nedelcu G, Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Grotevent M J, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 5635
- [110] Sanehira E M, Marshall A R, Christians J A, Harvey S P, Ciesielski P N, Wheeler L M, Schulz P, Lin L Y, Beard M C, Luther J M 2017 *Sci. Adv.* **3** eaao4204
- [111] Zou C, Xi Y, Huang C Y, Keeler E G, Feng T, Zhu S, Pozzo L D, Lin L Y 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1800324
- [112] Yuan J, Ling X, Yang D, Li F, Zhou S, Shi J, Qian Y, Hu J, Sun Y, Yang Y, Gao X, Duhm S, Zhang Q, Ma W 2018 *Joule* **2** 2450
- [113] Wang Q, Jin Z, Chen D, Bai D, Bian H, Sun J, Zhu G, Wang G, Liu S F 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800007
- [114] Akkerman Q A, Gandini M, Di Stasio F, Rastogi P, Palazon F, Bertoni G, Ball J M, Prato M, Petrozza A, Manna L 2016 *Nat. Energy* **2** 16194
- [115] Liao J Y, He J W, Xu H, Kuang D B, Su C Y 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 7910
- [116] Wu W Q, Huang F, Chen D, Cheng Y B, Caruso R A 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 3264
- [117] Xu Y F, Wu W Q, Rao H S, Chen H Y, Kuang D B, Su C Y 2015 *Nano Energy* **11** 621
- [118] Zhang D, Eaton S W, Yu Y, Dou L, Yang P 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 9230
- [119] Im J H, Luo J, Franckevičius M, Pellet N, Gao P, Moehl T, Zakeeruddin S M, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Park N G 2015 *Nano Lett.* **15** 2120
- [120] Chen Z, Dong L, Tang H, Yu Y, Ye L, Zang J 2019 *CrystEngComm* **21** 1389
- [121] Chen G, Feng J, Gao H, Zhao Y, Pi Y, Jiang X, Wu Y, Jiang L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808741
- [122] Waleed A, Tavakoli M M, Gu L, Hussain S, Zhang D, Poddar S, Wang Z, Zhang R, Fan Z 2017 *Nano Lett.* **17** 4951
- [123] Chen K, Wu P, Yang W, Su R, Luo D, Yang X, Tu Y, Zhu R, Gong Q 2018 *Nano Energy* **49** 411
- [124] Zhang T, Dar M I, Li G, Xu F, Guo N, Grätzel M, Zhao Y 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700841
- [125] Song J, Xu L, Li J, Xue J, Dong Y, Li X, Zeng H 2016 *Adv. Mater.* **28** 4861
- [126] Li X, Yu D, Chen J, Wang Y, Cao F, Wei Y, Wu Y, Wang L, Zhu Y, Sun Z, Ji J, Shen Y, Sun H, Zeng H 2017 *ACS Nano* **11** 2015
- [127] Liao J F, Rao H S, Chen B X, Kuang D B, Su C Y 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 2066
- [128] Li F, Pei Y, Xiao F, Zeng T, Yang Z, Xu J, Sun J, Peng B, Liu M 2018 *Nanoscale* **10** 6318
- [129] Wang Y, Zhang T, Kan M, Li Y, Wang T, Zhao Y 2018 *Joule* **2** 2065
- [130] Zhang S, Yi C, Wang N, Sun Y, Zou W, Wei Y, Cao Y, Miao Y, Li R, Yin Y, Zhao N, Wang J, Huang W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606600
- [131] Chuang C H, Brown P R, Bulovic V, Bawendi M G 2014 *Nat. Mater.* **13** 796
- [132] Wang S, Sakurai T, Wen W, Qi Y 2018 *Adv. Mater. Inter.* **5** 1800260
- [133] Zhang J, Bai D, Jin Z, Bian H, Wang K, Sun J, Wang Q, Liu S F 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1703246
- [134] Hirotsu S, Harada J, Iizumi M, Gesi K 1974 *J. Phys. Soc. Jpn.* **37** 1393
- [135] Luchkin S Y, Akbulatov A F, Frolova L A, Tsarev S A, Troshin P A, Stevenson K J 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **171** 205
- [136] Beal R E, Slotcavage D J, Leijtens T, Bowring A R, Belisle R A, Nguyen W H, Burkhard G F, Hoke E T, McGehee M D 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 746
- [137] Klein-Kedem N, Cahen D, Hodes G 2016 *Acc. Chem. Res.* **49** 347
- [138] An R, Zhang F, Zou X, Tang Y, Liang M, Oshchapovskyy I, Liu Y, Honarfar A, Zhong Y, Li C, Geng H, Chen J, Canton S E, Pullerits T, Zheng K 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 39222
- [139] Malinkiewicz O, Yella A, Lee Y H, Espallargas G M, Graetzel M, Nazeeruddin M K, Bolink H J 2014 *Nat. Photon.* **8** 128
- [140] Chen C Y, Lin H Y, Chiang K M, Tsai W L, Huang Y C, Tsao C S, Lin H W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605290
- [141] Chen C W, Kang H W, Hsiao S Y, Yang P F, Chiang K M, Lin H W 2014 *Adv. Mater.* **26** 6647
- [142] Frolova L A, Anokhin D V, Piryazev A A, Luchkin S Y, Dremova N N, Stevenson K J, Troshin P A 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 67
- [143] Burwig T, Franzel W, Pistor P 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 4808
- [144] Hu Y, Wang Q, Shi YL, Li M, Zhang L, Wang Z K, Liao LS 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8144
- [145] Yonezawa K, Yamamoto K, Shahiduzzaman M, Furumoto Y, Hamada K, Ripolles T S, Karakawa M, Kuwabara T, Takahashi K, Hayase S, Taima T 2017 *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** 04CS11
- [146] Shahiduzzaman M, Yonezawa K, Yamamoto K, Ripolles T

- S, Karakawa M, Kuwabara T, Takahashi K, Hayase S, Taima T 2017 *ACS Omega* **2** 4464
- [147] Chen M, Ju M G, Carl A D, Zong Y, Grimm R L, Gu J, Zeng X C, Zhou Y, Padture N P 2018 *Joule* **2** 558
- [148] Moghe D, Wang L, Traverse C J, Redoute A, Sponseller M, Brown P R, Bulović V, Lunt R R 2016 *Nano Energy* **28** 469
- [149] Hu Y, Bai F, Liu X, Ji Q, Miao X, Qiu T, Zhang S 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2219
- [150] Wang Q, Zheng X, Deng Y, Zhao J, Chen Z, Huang J 2017 *Joule* **1** 371
- [151] Chang X, Li W, Zhu L, Liu H, Geng H, Xiang S, Liu J, Chen H 2016 *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 33649
- [152] Duan J, Dou D, Zhao Y, Wang Y, Yang X, Yuan H, He B, Tang Q 2018 *Mater. Today Energy* **10** 146
- [153] Gong J, Guo P, Benjamin S E, Van Patten P G, Schaller R D, Xu T 2018 *J. Energy Chem.* **27** 1017
- [154] Zheng G, Zhu C, Ma J, Zhang X, Tang G, Li R, Chen Y, Li L, Hu J, Hong J, Chen Q, Gao X, Zhou H 2018 *Nat. Commun.* **9** 2793
- [155] Zhou Y, Zhao Y 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 1495
- [156] Zhu C, Niu X, Fu Y, Li N, Hu C, Chen Y, He X, Na G, Liu P, Zai H, Ge Y, Lu Y, Ke X, Bai Y, Yang S, Chen P, Li Y, Sui M, Zhang L, Zhou H, Chen Q 2019 *Nat. Commun.* **10** 815
- [157] Ju M G, Chen M, Zhou Y, Garces H F, Dai J, Ma L, Padture N P, Zeng X C 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 297
- [158] Huang L Y, Lambrecht W R L 2016 *Phys. Rev. B* **93** 195211
- [159] Ahmad W, Khan J, Niu G, Tang J 2017 *Sol. RRL* **1** 1700048
- [160] Wei S, Yang Y, Kang X, Wang L, Huang L, Pan D 2017 *Inorg. Chem.* **56** 2596
- [161] Shojaei F, Yin W J 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 15214
- [162] Huang J, Xiang S, Yu J, Li C Z 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 929
- [163] Dong S, Liu Y, Hong Z, Yao E, Sun P, Meng L, Lin Y, Huang J, Li G, Yang Y 2017 *Nano Lett.* **17** 5140
- [164] Gao K, Zhu Z, Xu B, Jo S B, Kan Y, Peng X, Jen A K 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703980
- [165] Leijtens T, Bush K A, Prasanna R, McGehee M D 2018 *Nat. Energy* **3** 828

## SPECIAL TOPIC—Perovskite optoelectronic devices and physics

## Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell\*

Wang Ji-Ming<sup>1) #</sup>    Chen Ke<sup>1) #</sup>    Xie Wei-Guang<sup>1)</sup>    Shi Ting-Ting<sup>1)</sup>  
Liu Peng-Yi<sup>1) †</sup>    Zheng Yi-Fan<sup>2) ‡</sup>    Zhu Rui<sup>2) 3)</sup>

1) (*Siyuan Laboratory, Guangzhou Key Laboratory of Vacuum Coating Technologies and New Energy Materials, Guangdong Provincial Engineering Technology Research Center of Vacuum Coating Technologies and New Energy Materials, Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China*)

2) (*State Key Laboratory For Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

3) (*Collaboration Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

( Received 13 March 2019; revised manuscript received 4 April 2019 )

## Abstract

Photovoltaic technology, which can converse solar illumination into electricity, is crucial to the sustainable development of human civilization. Among them, the organic-inorganic hybrid perovskite solar cell (OIPSC) has become a research front due to its excellent photoelectric characteristics, low production cost and high power conversion efficiency (PCE). Although the PCE of OIPSC has exceeded 24%, the organic components in the perovskite system are sensitive to the decomposition caused by either being exposed to light or heated in high temperature environment. The stability defects have greatly limited the commercialization of perovskite solar cells. Therefore, it is urgent to improve the stability of perovskite solar cells, especially to solve the material decomposition problem. All-inorganic perovskite photovoltaic material, composed of all-inorganic elements, exhibits excellent heat and moisture resistance. Therefore, the development of all-inorganic perovskite solar cells is of great significance for solving the current stability problems in perovskite photovoltaics. In this work, we review the recent research progress of all-inorganic perovskite solar cells, discuss the solution approaches to processing all-inorganic perovskite films, and explore the enhancement of device stability. Our work provides a guideline for further promoting the device stability and PCE.

**Keywords:** all-inorganic perovskite, solution process, solar cell

**PACS:** 88.40.H-, 88.40.hj, 81.15.-Z

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190355

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11804117, 61674070), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 21618313), the Key Science and Technology Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2017B09090701), and the China Postdoctoral Innovation Talent Foundation (Grant No. 8206200013).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [tlpy@jnu.edu.cn](mailto:tlpy@jnu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [yifan.zheng@pku.edu.cn](mailto:yifan.zheng@pku.edu.cn)