

文章编号: 1000-7032(2026)07-1237-22

二维钙钛矿在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进展

周锦鹏¹, 赵石凯¹, 苗艳勤^{1,2*}, 郭鹏鹏^{1*}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 物理与光电工程学院, 山西 晋中 030600)

摘要: 近年来, 三维(3D)金属卤化物钙钛矿太阳能电池(PSCs)因其卓越的光电转换效率成为光伏领域的研究热点。然而, 3D 钙钛矿材料在环境湿热和光照等外界因素作用下, 易发生相分离、离子迁移及表面缺陷生成等现象, 导致界面异质结失效与器件性能衰减, 严重制约了 PSCs 的商业化进程。二维(2D)钙钛矿材料不仅能有效钝化 3D 钙钛矿的缺陷, 其优异的疏水性也能为 3D 钙钛矿提供理想保护。因此, 构建 2D/3D 异质结构已成为同步提升 PSCs 效率与稳定性的有效策略之一。本文系统综述了 2D 钙钛矿在提升钙钛矿太阳能电池性能中的研究进展。首先梳理了 2D 钙钛矿的晶体结构分类及其独特的光电特性; 随后重点从结晶动力学与热力学调控、界面工程、添加剂工程以及模板诱导晶体定向生长等四个维度, 详细阐述了 2D 钙钛矿在提升 3D PSCs 中的作用。最后, 总结了该领域当前面临的挑战, 并展望了未来发展方向。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 2D 钙钛矿; 光电转化效率; 稳定性

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260061

CSTR: 32170.14.CJL.20260061

Research Advances in 2D Perovskites for Perovskite Solar Cells

ZHOU Jinpeng¹, ZHAO Shikai¹, MIAO Yanqin^{1,2*}, GUO Kunpeng^{1*}

(1. Ministry of Education Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Physics and Optoelectronics Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

* Corresponding Authors, E-mail: miaoyanqin@tyut.edu.cn; guokunpeng@tyut.edu.cn

Abstract: In recent years, three-dimensional (3D) metal halide perovskite solar cells (PSCs) have emerged as a research hotspot in photovoltaics due to their exceptional power conversion efficiency. However, 3D perovskites tend to degradation under moisture, heat, and illumination, which caused adverse phase separation, ion migration, and surface defect formation. These issues result in interfacial heterojunction structure failure and device performance deterioration, significantly hindering the commercialization of PSCs. It has been demonstrated that two-dimensional (2D) perovskite materials can not only passivate defects of 3D perovskites but also provide a robust protective barrier based on their superior hydrophobicity. Consequently, the construction of 2D/3D heterostructures has been established as a potent strategy to simultaneously enhance the efficiency and stability of PSCs. This review systematically summarizes recent advancements in the utilization of 2D perovskites to enhance the performance of 3D PSCs. Firstly, the crystal structures and unique optoelectronic characteristics of 2D perovskites are categorized. Subsequently, improving the performance of 3D PSCs with 2D perovskites is elaborated from four specific dimensions: crystallization dynamics and thermodynamics control, interface engineering, additive engineering, and template-induced crystal-oriented growth. In conclusion, the present discussion focuses on contemporary challenges and puts forward a series of perspectives on future development directions for this field.

Keywords: perovskite solar cells; 2D perovskite; power conversion efficiency; stability

收稿日期: 2026-02-28; 修订日期: 2026-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(22372114, 62575204); 山西省自然科学基金(202203021211143)

Supported by National Natural Science Foundation of China(22372114, 62575204); Shanxi Provincial Natural Science Foundation(202203021211143)

1 引 言

随着全球能源需求持续增长以及环境问题日益严重,发展清洁、高效的可再生能源成为解决能源危机和环境污染的重要方向。为满足国际能源署要求的净零排放目标^[1],全球可再生能源发电容量需从2021年的3.1 TW增加到2030年的7.1 TW。在2030—2050年之间,每年还需补充630 GW的太阳能光伏发电量^[2]。

晶硅太阳能电池历经半个多世纪的发展,以其稳定的性能和日趋成熟的产业化技术,成功引领了全球光伏市场,但其光电转化效率(PCE)已接近肖克利-奎伊瑟理论极限。近年来,钙钛矿太阳能电池(PSCs)因其高PCE和低成本优势,成为太阳能电池研究的热点。

PSCs中使用的钙钛矿材料是化学式为 ABX_3 的三维离子晶体。其中, A 为有机或无机一价阳离子(例如 CH_3NH_3^+ 、 Cs^+), B 为IV族金属元素(例如 Sn^{2+} 、 Pb^{2+}), X 为卤族元素(例如 I^- 、 Br^-)。理想的钙钛矿晶体结构中, B 位阳离子被6个 X 阴离子包围,形成 BX_6 正八面体。这些 BX_6 八面体通过共享顶点在三维空间延伸,形成一个无限延伸的网络。而 A 位阳离子则填充在由8个这样的八面体围成的立方体空穴中,与12个 X 阴离子配位^[3]。

PSCs采用多层堆叠的三明治结构,主要由透明导电氧化物(TCO)电极、钙钛矿光活性层、电子传输层(ETL)、空穴传输层(HTL)和金属电极组成。其中,钙钛矿活性层凭借其优异的光捕获能力与载流子迁移速率,能高效捕获紫外至近红外边缘的太阳光并转换为电子-空穴对^[4-5]。在内建电场和能级梯度的驱动下,光生电子和空穴分别被ETL和HTL选择性抽取并传输至对应电极,再经外闭合电路实现光电能量转换与收集。

目前,单结三维(3D)钙钛矿太阳能电池的PCE已超过27%^[6],但长期工作稳定性依然是限制其商业化应用的主要瓶颈。尤其是在湿度、温度和光照等环境作用下,3D钙钛矿材料易发生降解和离子迁移,导致性能快速衰减^[7]。这是由于3D钙钛矿为软晶格材料,其内部 A 位、 B 位和 X 位都是低价态、高半径的离子,导致钙钛矿晶体具有低晶格能和高不稳定性的缺点^[8]。此外, A 位阳离子中的氨基极易受到氧气和水等活性分子的攻击^[9]。大量研究表明,钙钛矿在结晶过程中会不可避免地产生高密度空位和间隙等缺陷,在光照

及热应力等作用下,这些缺陷的生成与演化会进一步加剧^[10]。因此,对这些缺陷进行钝化是获得高性能PSCs的必要条件。

与3D钙钛矿相比,2D层状钙钛矿通过引入大体积疏水有机阳离子作为间隔层,在3D钙钛矿表面形成致密的物理屏障,将其与外界环境隔离,达到抵御水分入侵并抑制离子迁移等效果^[11]。同时,间隔层中的有机铵盐可利用其铵根基团与卤素离子进行协同作用,对3D钙钛矿表面的配位不饱和缺陷(如未配位铅或碘空位)实现高效钝化^[12]。因此,构建2D/3D异质结已成为协同提升PSCs光伏性能与稳定性的关键策略。

本综述将介绍2D钙钛矿的结构和基本光电性质,探讨2D钙钛矿在提高PSCs效率和稳定性中扮演的多重角色和作用机制,包括:晶体和界面质量调控方面,通过结晶动力学和热力学调控调节2D钙钛矿结晶和2D/3D异质结界面质量;界面工程方面,利用2D钙钛矿覆盖于3D钙钛矿吸光层表面形成保护层和修饰层;添加剂工程方面,2D材料作为3D钙钛矿前驱体的功能性添加剂显著抑制非辐射复合;促进3D钙钛矿结晶方面,2D材料作为结晶模板诱导3D钙钛矿形成高质量、低缺陷密度的大晶粒,同步提高器件性能与稳定性。最后,总结了2D/3D异质结界面处的相互作用,揭示其在电荷传输、离子迁移抑制和结构稳定性方面的协同机制,为PSCs性能突破提供理论基础与设计思路。

2 2D 钙钛矿的晶体结构与光电特性

2.1 晶体学结构及分类

2D钙钛矿由无机八面体“板片”与大尺寸有机间隔层分子通过范德华力或氢键交替组装而成^[13]。如图1所示,2D钙钛矿主要分为三种类型:Ruddlesden-Popper(RP)型、Dion-Jacobson(DJ)型和Alternating cation(ACI)型。

RP型钙钛矿(通式为 $L_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$,其中 L 为大体积一价有机铵盐)是研究最早且最为广泛的体系^[14]。其核心结构特征在于:大体积间隔阳离子的氨基端通过强静电作用与氢键锚定在无机层表面的卤素配位空隙中,而庞大的有机疏水尾部则平行排列于相邻无机层之间。这种中间层的排列方式由范德华相互作用力维系,形成了一道致

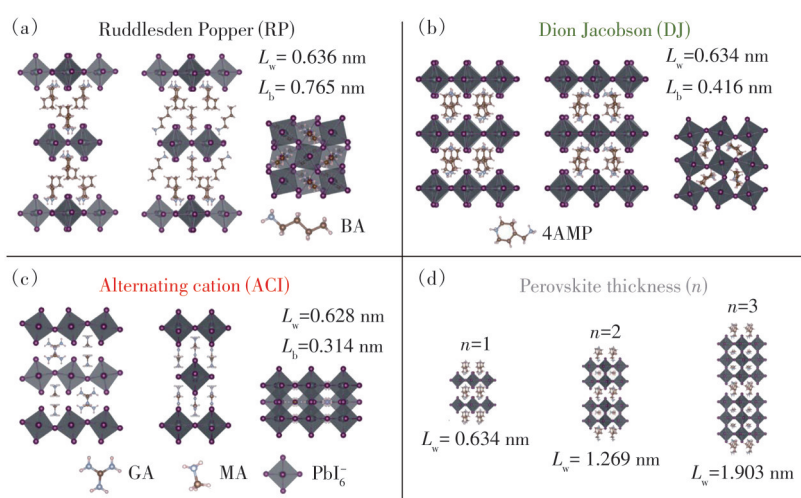


图1 2D钙钛矿的晶体结构示意图。三种典型的2D卤化物钙钛矿结构($n=1$):(a)Ruddlesden-Popper(RP)相,(b)Dion-Jacobson(DJ)相,(c)交替阳离子(ACI)相;(d)不同无机层厚度($n=1, 2, 3$)下的RP结构示意图,此处 n 代表钙钛矿沿堆叠方向上金属卤化物八面体的层数(演变范围涵盖从 $n=1$ 的二维结构到 $n \rightarrow \infty$ 的三维结构)^[13]

Fig.1 Structures of 2D perovskites. Three types of 2D halide perovskite, which are (a) Ruddlesden-Popper (RP), (b) Dion Jacobson (DJ), and (c) alternating cation (ACI), $n=1$. (d) RP structures for different perovskite thicknesses ($n=1, 2, 3$), which correspond to the number of octahedra along the stacking direction in the perovskite layers (ranging from $n=1$ 2D halide perovskite to 3D halide perovskite ($n \rightarrow \infty$))^[13]

密且有序的疏水屏障^[15]。在理想的晶体中,RP型结构通常伴随着相邻无机层间(1/2,1/2)的晶胞滑移。这种滑移有利于释放内部晶格应力,降低RP型2D钙钛矿体系的形成能,从而赋予RP型钙钛矿较高的结构稳定性^[16]。

DJ型钙钛矿(通式为 $LA_{n-1}B_nX_{3n+1}$,其中 L 为二价有机铵盐)与RP型类似,但其有机层由单分子层的二价阳离子构成。这些双端铵盐通过氢键直接连接相邻的无机层,消除了RP型中存在的范德华间隙^[17]。因此,DJ型结构中相邻无机层之间通常不存在晶胞滑移,使得这类2D钙钛矿的层间相互作用更强,结构更紧凑。

ACI型钙钛矿(通式为 $A'A_nB_nX_{3n+1}$)代表了一种中间态结构。其中 A' (例如,胍铵 GA^+)的离子半径略大于3D钙钛矿容忍因子的上限,但又小于典型的长链间隔阳离子,导致其无法稳定填充于3D晶格空隙,进而驱动3D钙钛矿的三维连通骨架发生局部解构与层化重构^[18]。理想的ACI型结构在层间具有(1/2,0)的晶胞滑移^[13]。这种独特的堆叠方式使得相邻无机层的电子云能够发生更有效的重叠,赋予了该类材料优于RP/DJ型2D钙钛矿的电荷传输潜力。

上述分类的基础模型均为单层($n=1$)无机层结构。尽管该类结构稳定性优异,但其极强的量子限域效应和较大的带隙严重限制了载流子的传

输与光伏性能^[19]。为了克服这些局限并兼顾环境稳定性,研究人员通过在间隔阳离子体系中引入常规的小半径 A 位阳离子(如 MA^+ 、 FA^+),成功构建了具有多层无机八面体的准2D钙钛矿。2D钙钛矿的相纯度及最大层数 n 值受到有机分子构型、晶格失配度、热力学形成能以及结晶动力学的共同制约^[20]。目前,已成功制备出 $n=6$ 的RP型^[21]、 $n=7$ 的DJ型^[22]以及 $n=3$ 的ACI型准2D钙钛矿^[23]。这种通过组分工程调控 n 值的策略使得2D钙钛矿能够实现稳定性和光电性能的协同优化,成为设计高效PSCs的理想材料选择。

三种类型的2D钙钛矿在构建异质结时各具优劣。RP型环境稳定性与应力释放极佳,但绝缘间隙会阻碍垂直电荷传输;DJ型消除了范德华间隙,显著增强了层间耦合与热稳定性,改善了载流子动力学,但配体刚性较强导致薄膜结晶形貌较难控制;ACI型的独特堆叠方式赋予其最窄的带隙与卓越的电荷传输潜力,但其结构容忍度苛刻,相纯度制备工艺要求高。实际应用中需根据具体器件结构和制备工艺进行选择。

2.2 光电物理特性

2.2.1 量子限域效应

量子限域效应是指当材料的尺寸(如厚度或横向维度)小于激子的玻尔半径时,由于空间的限制,粒子运动导致电子能级从连续状态转变为离

散状态,从而引发材料性能的显著变化^[24]。

2D 钙钛矿独特的本征量子阱结构是其应用于光伏器件的重要物理基础。在这种结构中,高介电常数的无机八面体层(势阱)与低介电常数的有机间隔层(势垒)交替排列,导致电子和空穴被限制在纳米尺度的无机层内,产生显著的量子限域效应^[25]。这种限域作用使得材料的电子能级由连续态转变为离散态,进而改变了材料的光学带隙与激子结合能。

2D 钙钛矿利用量子限域效应,通过调节无机层的层数(n)进行带隙的精确调控^[25]。随着 n 值减小,量子阱宽度变窄,载流子受限程度增强,导致带隙显著展宽^[26]。不同结构的 2D 钙钛矿在相同 n 值下也表现出能级差异。例如,ACI 型 2D 钙钛矿的 n 值从 1 增加到 3 的演变中,带隙从 2.27 eV 急剧收窄至 1.73 eV^[18];相比之下,RP 型的带隙由 2.43 eV 降至 2.03 eV^[17],而 DJ 型则由 2.23 eV 降至 1.92 eV^[27]。这种带隙可调性对于实现钙钛矿太阳能电池的能级对准至关重要。

此外,随着 n 值增大,2D 钙钛矿材料实现了强限域向弱限域的转变^[28],该过程伴随着激子结合能的降低和载流子迁移率的提升。基于量子限域效应构建的 2D/3D 异质结策略正是利用了高 n 值层状相(或 3D 相)的弱量子限域特性,这类钙钛矿层厚度较大,载流子输运更接近 3D 钙钛矿结构的高迁移率特性,可作为器件中电荷传输的主骨架^[29]。同时,利用低 n 值($n \leq 2$) 2D 相钝化晶界缺陷并阻隔环境因素影响,从而在单一体系中协同实现了高光电转换效率与优异的环境稳定性^[30]。

2.2.2 铁电性

除了量子限域效应,2D 钙钛矿中因结构畸变和有机间隔阳离子取向有序性协同诱导产生的本征铁电性是提升器件性能的另一关键因素。

虽然 3D 钙钛矿(如 MAPbI₃)的 A 位阳离子的动态无序或无机骨架的非中心对称畸变也会表现出一定的铁电性^[31],但 2D 钙钛矿凭借其高度取向的有机间隔层排列及层间范德华相互作用,更容易形成稳定且相同的偶极取向^[32]。具体而言,2D 钙钛矿中有机间隔阳离子的偶极矩择优取向以及无机八面体的倾斜畸变,能够诱导产生宏观的自发极化。例如,在苯乙铵(PEA)的苯环上引入强电负性的氟原子(如 4-氟苯乙铵),利用 C—F 键的强偶极矩与分子间的紧密堆积协同作用,能显著

打破晶体的中心对称性,诱导更强的宏观极化^[33]。这种由铁电性产生的内建电场改变有助于促进光生电子-空穴对的空间分离,从而抑制非辐射复合损失并使器件的填充因子(FF)从 78.9% 显著提升至 83.9%,开路电压(V_{oc})从 1.120 V 增加至 1.159 V^[34]。通过压电响应力显微镜(PFM)等表征手段已证实,在 2D/3D 异质界面处进行合理的偶极矩调控可有效增强局部的载流子分离效率^[35],为突破钙钛矿电池的效率瓶颈提供了重要的电学调控思路。

综上所述,2D 钙钛矿的量子限域效应使其带隙可调,但也导致低 n 值相易形成量子阱,阻碍电荷传输;而其铁电性虽有利于载流子分离,却依赖于有机阳离子的高度有序排列。这些基础物理特性决定了 2D/3D 异质结的性能并非简单的结构堆叠,而是取决于对 2D 相的精准定位与结构调控。因此,如何通过调控 2D 钙钛矿的 n 值分布、利用界面工程优化能级排列、借助添加剂或模板诱导晶体取向将 2D 钙钛矿的结构优势转化为器件的性能优势,成为当前研究的核心。以下将从结晶动力学与热力学调控、界面工程、添加剂工程及模板法四个维度,系统阐述 2D 钙钛矿在提升 PSCs 性能中的作用机制。

3 2D 钙钛矿提升 PSCs 性能

针对传统 3D 钙钛矿电池的稳定性瓶颈,研究人员探索了多种优化策略,包括结晶动力学调控(如反溶剂工艺)、组分工程及界面修饰等,旨在通过改善薄膜结晶质量与界面接触来提升器件性能^[32]。其中,构建 2D/3D 异质结构被证明尤为有效。引入 2D 钙钛矿不仅能够定向钝化 3D 钙钛矿表面及晶界处的配位不饱和缺陷,大幅降低非辐射复合损失,还能凭借其优异的化学惰性与致密层状堆积特性构筑保护屏障,从而协同增强器件的载流子传输效率与环境稳定性^[31]。鉴于此,通过分子结构设计开发新型有机间隔阳离子来调控 2D 钙钛矿的物理化学性质,已成为当前该领域的研究热点。补充文件表 S1 汇总了本文中引用的所有基于 2D/3D 异质结构构建的 PSCs 光伏性能。图 2 列出了表 S1 中引用的有机间隔离子分类和分子结构。

3.1 结晶动力学与热力学调控晶体和界面质量

3.1.1 溶剂工程与结晶动力学

在钙钛矿光伏器件的制备中,溶剂工程已成为精细调控晶体生长与薄膜质量的核心策略。溶

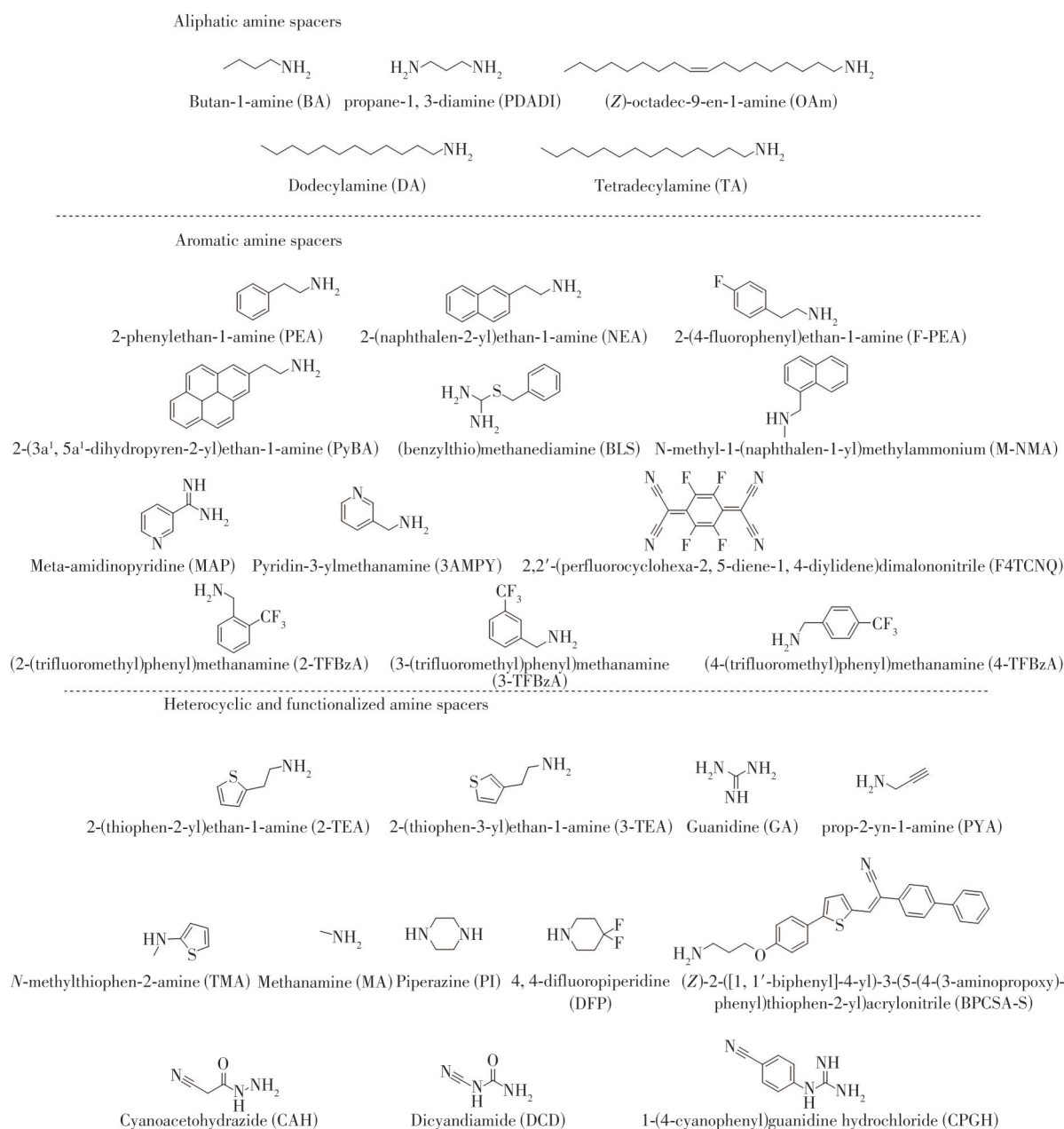


图2 表S1所列有机间隔离子的分类与分子结构

Fig.2 Classification and molecular structures of organic spacers listed in Tab.S1

剂不仅仅是前驱体的载体,其物理化学性质(如极性、沸点、配位能力等)深刻影响着2D相的结晶动力学过程,包括成核速率、晶体生长模式及最终的堆叠取向。特别是在构建2D/3D异质结时,溶剂的选择需满足严格的“正交性”要求。研究表明,溶剂的介电常数(ϵ)与 Gutmann 供体数(D_N)是决定其是否适用于2D层沉积的关键参数^[36]。具体而言,介电常数大于30且 D_N 值介于5~18 kcal/mol的溶剂,如乙腈(MeCN)、四甲基砵(TMS)及碳酸丙烯酯(PC)等。这些溶剂表现出理想的适配性:它们既能有效溶解大体积有机铵盐及2D钙钛矿

前驱体,又因极性适中可以避免对底层3D钙钛矿薄膜的溶解或侵蚀(图3(a))。这种溶剂特性的精准调控决定了异质界面的相纯度与结构均一性,从而显著影响PSCs器件的PCE与稳定性。

在2D钙钛矿的结晶动力学及相互作用机制研究中,Liang等^[37]研究发现,溶剂环境能显著改变低维相的组装路径。采用N-甲基-1-(萘-1-基)甲铵(M-NMA⁺)的异丙醇(IPA)溶液处理3D钙钛矿薄膜,可在其表面形成热稳定的低维相。例如,利用IPA处理3D钙钛矿表面时,其快速的挥发动力学倾向于诱导形成热稳定的1D相而非2D

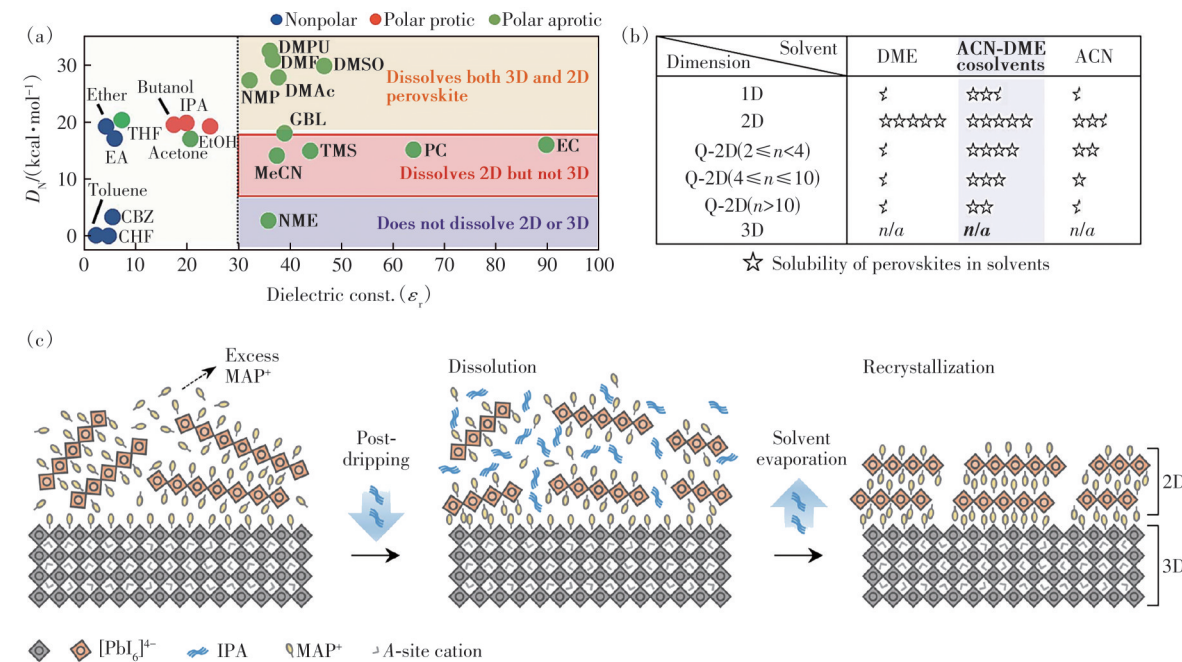


图3 基于介电常数(ϵ_r)和 Gutmann 供体数(D_N)的不同溶剂分布图,用于区分 3D 和 2D 钙钛矿粉末的溶解度差异,以构建 3D/2D 双层堆叠结构^[36]; (b) 低维(LD)钙钛矿在纯 ACN、纯 DME 以及 ACN-DME 混合溶剂体系中的溶解情况(其中 ACN 与 DME 混合溶剂体积比为 1:1)^[38]; (c) 2D-MAP 钙钛矿在后滴加工艺过程中及结束后发生晶体取向重排示意图^[40]

Fig.3 (a) Plot showing different solvents based on the dielectric constant (ϵ_r) and the Gutmann number (D_N) to identify the differences in solubility of the 3D and 2D perovskite powders for making a 3D/2D bilayer stack^[36]. (b) Dissolution cases of LD perovskites in isolated ACN, DME, and ACN-DME cosolvent systems (The volume ratio of ACN-to-DME cosolvent was 1:1)^[38]. (c) Schematic illustrating the reorientation of the 2D-MAP perovskite during and after the post-dripping process^[40]

相,并通过强化氢键与 π - π 相互作用优化表面性质。此外,前驱体溶剂的配比也是调控相纯度的关键。例如,在 DMF 体系中,通过调节间隔阳离子与铅盐的量比可实现从 1D 相到 2D 相的可控转变。Huang 等^[38]提出一种正交溶剂法,可精确调控低维(LD)-3D 钙钛矿异质界面结构和维度(图 3(b))。以乙腈(ACN)和 1,2-二甲氧基乙烷(DME)组成的二元溶剂体系作为 LD-3D 异质界面的加工溶剂,随着溶剂配比不同,对于低维钙钛矿的溶解度不同,恰当控制配比可以形成有效的异质结界面。该方法有助于优化层间能级对准,实现高效电荷传输,使 PSCs 效率提升至 25.14%。

常规的 2D/3D 钙钛矿异质结通常采用“溶液旋涂-热退火”两步法构建,即直接将含有大体积配体的极性溶液(如异丙醇体系)旋涂于预沉积的 3D 钙钛矿表面,随后退火成膜。然而,该方法往往导致 3D 表面残留过量的未反应绝缘配体,扰乱 2D 钙钛矿的结晶取向,阻碍界面电荷传输,

并降低器件的长期稳定性^[39]。针对上述问题,Chang 等^[40]开发了一种“溶剂后滴注”技术,即在沉积间氨基吡啶配体后引入异丙醇(IPA)清洗并控制热蒸发速率。该策略有效去除了冗余配体,显著改善了 2D 钙钛矿薄膜的结晶质量与垂直取向(图 3(c))。分子取向的高度有序化有利于偶极矩的规则排列,从而显著增强材料的铁电极化特性,对载流子行为产生积极调控作用。压电响应力显微镜(PFM)表征证实了这一机制:经溶剂后处理的 2D/3D 异质结在偏压下表现出显著的 180°相位翻转与明显的电滞回线特征,表明其本征铁电性得到了实质性增强(图 4(a)~(d))。得益于优化的电荷传输动力学,基于后滴注技术制备的 2D/3D PSCs 实现了高达 26.05% 的 PCE(认证效率 25.44%)。此外,该改性器件还展现出优异的环境稳定性,封装后在湿热及室外老化测试中,分别在 1 000 h 和 840 h 后仍保持了初始效率的 82% 和 75%。

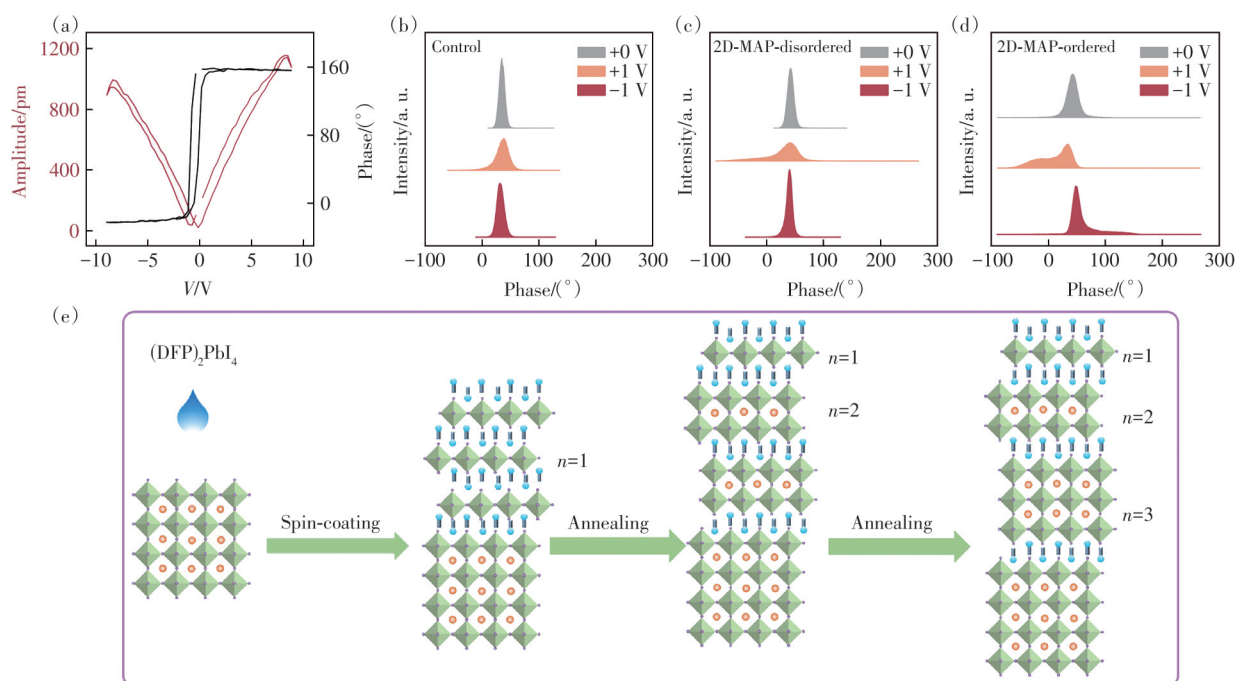


图4 (a)基于有序2D-MAP的钙钛矿薄膜中,PFM(压电响应力显微镜)相位和振幅随外加直流偏压变化的滞回响应关系^[40]; (b)~(d)对照组、无序2D-MAP以及基于有序2D-MAP的钙钛矿薄膜在不同偏压下的PFM相位分布^[40]; (e)基于热应力诱导生长机制,(DFP)₂PbI₄钙钛矿在3D钙钛矿表面的结构演化机理示意图^[42]

Fig.4 (a)Hysteretic dependence of the PFM phase and amplitude with the applied DC bias for 2D-MAP-ordered-based perovskite films^[40]. (b)~(d)PFM phase distribution of the control, 2D-MAP-disordered, and 2D-MAP-ordered-based perovskite films under different bias voltages^[40]. (e)Schematic illustration of the structural evolution mechanism of (DFP)₂PbI₄ perovskite on the 3D perovskite surface based on thermal stress-guided growth^[42]

3.1.2 诱导相重构与演变

在通过溶剂工程优化前驱体组装与成核动力学的基础上,热退火工艺作为克服结晶能垒、驱动晶格重排的关键热力学过程,对薄膜最终的相纯度、晶体取向及热力学稳定性具有决定性作用。恰当的退火工艺(温度、时间及气氛)能够提供必要的热活化能,诱导亚稳态相向热力学稳定态转变,从而精确调控异质界面的微观结构。

在常规的表面后处理中,有机配体与3D钙钛矿或残留PbI₂的界面反应过程具有不可控性,易导致具有杂乱 n 值的2D相在表面随机分布,造成能级排列无序化并损害器件性能^[41]。为解决这一热力学难题,Song等^[42]利用2D与3D钙钛矿在热稳定性上的差异,提出了一种“单晶辅助原位相重构”策略。该工作通过在前驱体与表面旋涂液中引入(DFP)₂PbI₄单晶,利用退火过程中的热驱动力诱导2D/3D结构发生协同转化与重构(图4(e))。这种受控的相变过程优化了界面能带匹配,助力器件实现了24.87%的最高PCE及1.185 V的高 V_{oc} 。

3.2 界面工程

通过构筑2D/3D异质结,在钝化表面缺陷、优化能级排列及提升电荷提取效率方面发挥着关键作用。为系统揭示不同有机间隔离子的调控机制与钝化效果,表S2汇总了近年来典型2D/3D异质结器件的关键参数,包括载流子寿命(TRPL)、瞬态光电压寿命(TPV)、陷阱密度、开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)及短路电流密度(J_{sc})(见补充文件)。这些定量数据为建立“分子结构-界面性质-器件性能”的关联提供了重要支撑,也为后续讨论不同官能团的构效关系奠定了基础。

3.2.1 烷基链间隔离子

烷基链间隔离子是2D钙钛矿中最经典的配体体系,其分子构型在界面处发挥着双重作用:一端的亲水铵基通过静电作用锚定无机骨架并钝化缺陷,另一端的疏水长链则组装成致密屏障以阻隔水分侵蚀。然而,烷基链的本质绝缘性也引入了电荷传输势垒。近年来,研究者围绕这一“疏水-绝缘”权衡效应开展了系统探索,揭示了链长调控的临界机制。

Zheng 等^[43]对比研究了不同链长的烷基胺配体(AALs),发现相比于短链配体,拥有更长烷基链的油胺(OAm, C18)能将薄膜表面的水接触角从 60° 显著提升至 98° ,并强烈诱导晶粒沿(100)晶面择优取向,从而显著降低界面陷阱态密度(图 5(a)~(c)),使器件实现了 23.0% 的 PCE。在此基础上,He 等^[44]进一步利用十二烷基铵

(DA, C12)与 3D 钙钛矿表面残留的过量 PbI_2 发生原位反应,成功构筑了高质量的 2D/3D 异质结。该策略不仅通过消耗过量 PbI_2 消除了复合中心,还利用 C12 链段的强疏水性将未封装器件在环境空气中的老化寿命延长至 1 065 h(保持初始效率的 64%),同时器件效率从 20.35% 提升至 21.81%。

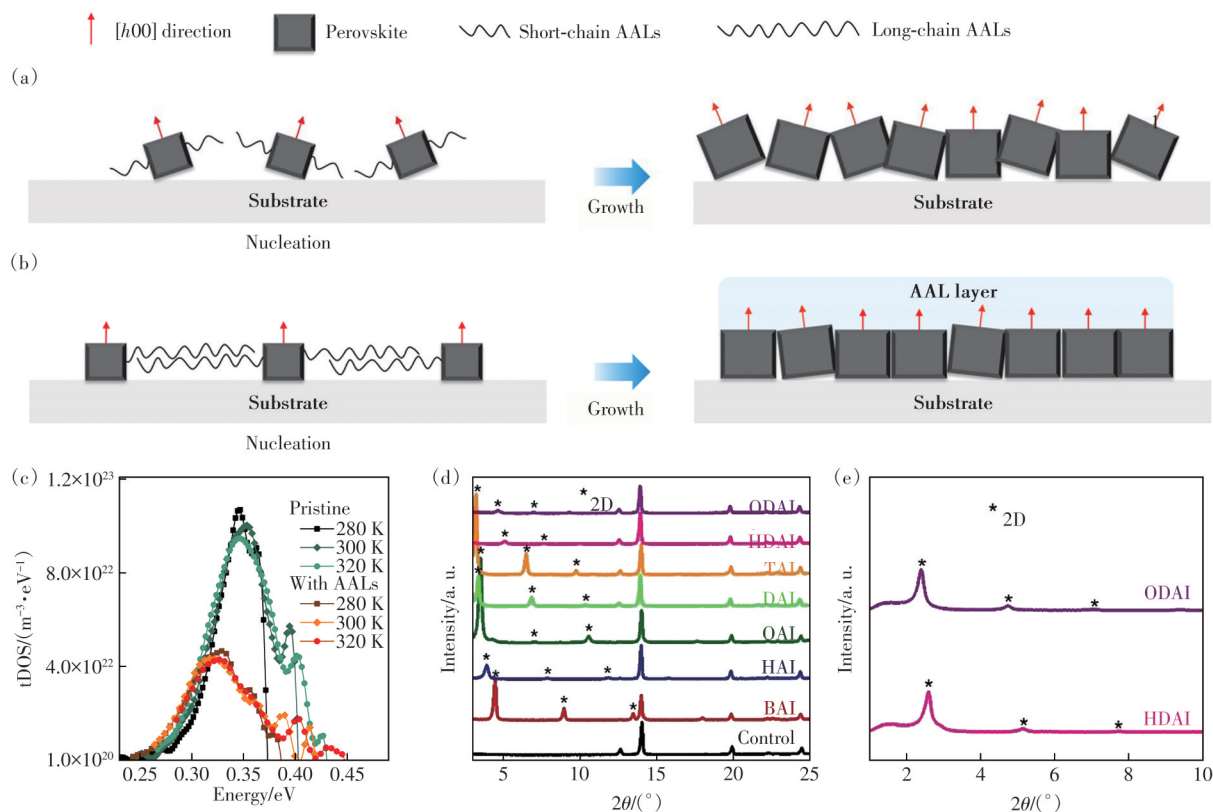


图 5 (a)短链 AALs 与(b)长链 AALs 对钙钛矿薄膜结晶过程影响示意图^[43]; (c)基于变温电容-频率(C - f)曲线推导出的原始 CsFAMA 器件与经 AALs 处理的 CsFAMA 器件的缺陷态密度(tDOS)分布^[43]; (d)3D 与 2D/3D 钙钛矿薄膜的 X 射线衍射(XRD)图谱^[45]; (e)基于 HDA⁺和 ODA⁺的 2D/3D 钙钛矿薄膜的 SAXRD 图谱^[45]

Fig.5 Illustration of the influence of the short-chain AALs (a) and long-chain AALs (b) on the crystallization of the perovskite films^[43]. (c) Trap density of states (tDOS) deduced from temperature-dependent C - f plots for the pristine CsFAMA device and the CsFAMA device with AALs^[43]. (d) XRD patterns of 3D and 2D/3D perovskite films^[45]. (e) SAXRD patterns of HDA⁺ and ODA⁺-based 2D/3D perovskite films^[45]

然而,间隔阳离子的烷基链对器件性能的影响存在显著的“权衡效应”。为了厘清这一规律,Tang 等^[45]系统探究了碳链长度(C4~C18)对层间结构与电荷传输的影响。作者利用小角 X 射线衍射(SAXRD)技术精确表征了长链阳离子引入后的低角度衍射峰,结果显示,随着碳链长度从 C4 增加至 C18,2D 钙钛矿的(020)晶面衍射峰逐渐向低角度偏移,计算表明,无机层间距从 0.695 nm 大幅膨胀至 2.422 nm(图 5(d)、(e))。霍尔效应及电阻率测试进一步证实,随着烷基链延长导致

的层间距膨胀导致 2D 钙钛矿层的电阻率急剧上升。载流子迁移率显著衰减,这表明过长的绝缘有机层会严重阻滞电荷的有效传输。作者对于不同长链的研究揭示了链长调控的临界机制:当链长较短(如<C12)时,虽然能钝化缺陷,但较薄的有机层难以形成足够强的内建电场(V_{bi})和致密疏水层;反之,当链长超过临界阈值(如>C16)时,过宽的层间距导致有机层的绝缘特性占据主导,层间电荷传输的量子隧穿势垒急剧增大,导致串联电阻增加和填充因子恶化。最终,十四

烷基铵(TA, C14)被证实为该体系下的最佳平衡点,其兼顾了优异的疏水性、能级匹配度与高效的电荷隧穿特性。基于该C14链长优化的无HTL平面C-PSCs最终实现了20.40%(认证效率20.1%)的记录效率。

3.2.2 芳香性间隔离子

烷基链的绝缘性决定了其在提升稳定性的同时,不可避免地牺牲了电荷传输效率。为了突破这一瓶颈,研究者将目光转向具有大 π 共轭体系的芳香族间隔离子。相比之下,引入具有大 π 共轭体系的芳香族间隔阳离子,既能够保留疏水保护的核心作用,也可借助偶极-偶极耦合作用,使界面处的非辐射能量以高效方式转移至钙钛矿主体相;同时,其大 π 共轭结构形成的离域电子云可

从根本上重塑界面电荷输运动力学,进而诱导产生额外的光生载流子。

Zhang等^[46]通过系统的密度泛函理论(DFT)计算揭示了共轭间隔长度对能带排列的决定性影响。如图6(a)所示,随着有机配体共轭程度从单环(苯乙基铵,PEA)扩展至四环(苝基丁烷胺,PyBA)时,2D钙钛矿的电子结构发生了由Type-I向Type-II的跃迁。在基于PyBA的2D钙钛矿中,导带底(CBM)仍局域于无机骨架,而价带顶(VBM)电荷密度则完全离域至有机间隔层。这种Type-II型能带排列相当于在绝缘的有机层中搭建了电荷传输通道,使空穴能顺势从无机层提取至有机层,从而消除了层间隧穿势垒,显著提升了载流子迁移率。

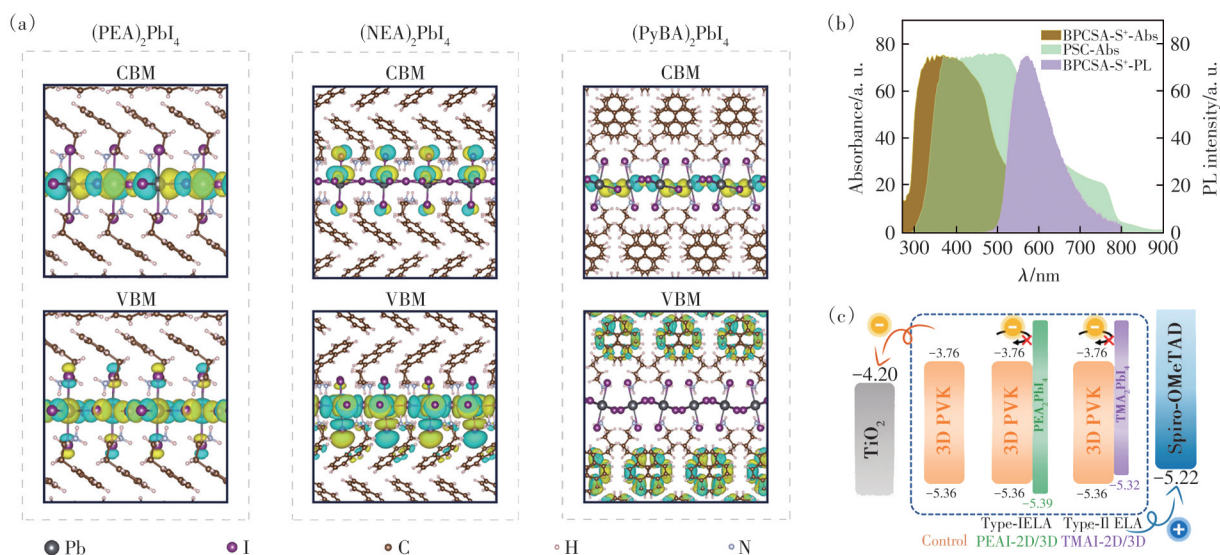


图6 (a)基于DFT计算得出的 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{NEA})_2\text{PbI}_4$ 和 $(\text{PyBA})_2\text{PbI}_4$ 在导带底(CBM)与价带顶(VBM)处的电荷密度等值面图(等值面取 1 e/nm^3)^[46]; (b)BPCSA-S⁺与钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis),以及BPCSA-S⁺的光致发光光谱(PL)^[47]; (c)不同材料的能级排列(ELA)示意图^[48]

Fig.6 (a) Isosurface plots (1 e/nm^3) of DFT-calculated charge densities corresponding to the CBM and VBM of $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$, $(\text{NEA})_2\text{PbI}_4$ and $(\text{PyBA})_2\text{PbI}_4$ ^[46]. (b) UV-Vis spectra of BPCSA-S⁺ and perovskite film, the PL spectrum of BPCSA-S⁺^[47]. (c) ELA diagrams of different materials^[48]

除了改善电荷传输,大 π 共轭结构还赋予了界面层额外的光电功能。Zhang等^[47]设计了一种具有聚集诱导发光特性的 π 共轭分子BPCSA-S。不同于传统仅起“支架”作用的惰性配体,该分子能作为活性光敏剂吸收紫外光,并通过荧光共振能量转移机制辅助光电转换(图6(b))。具体而言,由于该有机配体的发射光谱与钙钛矿的吸收光谱存在显著重叠,有机层捕获的高能紫外光子可通过非辐射的偶极-偶极耦合作用,将能量高效转移给钙钛矿主体,进而激发产生额外的光生载

流子。这一机制有效拓宽了器件的光谱响应范围并贡献了光电流。得益于共轭体系带来的优异导电性与致密疏水屏障,基于该类配体的2D/3D异质结器件不仅实现了高达25.3%的效率,还在湿热及光照老化测试中展现出远超传统3D器件的稳定性。针对叠层及倒置器件中大面积制备带来的界面化学非均匀性问题,构筑多功能2D钙钛矿缓冲层是实现均匀接触与降低复合损失的关键。

此外,在有机间隔基中引入杂原子(如S元素)诱导路易斯酸碱配位,也是协同提升界面电荷

传输与稳定性的进阶策略。He 等^[48]对比研究了噻吩甲基铵(TMAI)与苯乙基铵(PEAI)构建的2D/3D异质结,发现相比于苯环,富电子的噻吩环能通过S原子与未配位的 Pb^{2+} 形成较强的路易斯酸碱相互作用,不仅有效钝化了缺陷,还构建了有利于空穴提取的Type-II型能带排列(图6(c)),从而显著提升了器件的湿度稳定性。进一步地,Xu等^[49]将这种杂原子配位策略应用于解决无甲胺/无溴钙钛矿的相不稳定性难题。他们引入含有硫酰胺基团的共轭分子BLSCI,利用其 $\text{S}=\text{C}$ 官能团中的S原子与无机骨架形成稳固的 $\text{S}-\text{Pb}$ 配位键及多重氢键网络。这种强相互作用有效抑制了 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 向非光活性的 δ 相转变,并调控了结晶动力学以形成大晶粒、低缺陷的2D/3D薄膜。基于该策略制备的器件不仅表现出优异的湿热稳定性(85 °C/85% RH),更实现了高达25.96%(认证效率23.94%)的光电转换效率。

鉴于锡基钙钛矿面临严重的 Sn^{2+} 氧化与结晶

速率过快问题,引入具有强配位能力的共轭间隔阳离子成为构建高稳定性2D/3D锡基异质结的关键策略。Du等^[50]设计了含有吡啶共轭环的3-(氨基甲基)吡啶鎓(3AMPY)作为种子晶体,利用吡啶环上N原子的孤对电子与 $[\text{SnI}_6]^{4-}$ 八面体形成强配位作用,不仅诱导了高质量3D相钙钛矿的垂直生长(图7(a)),还有效抑制了 Sn^{2+} 的氧化(图7(b)、(c))。进一步地,Feng等^[51]系统对比了噻吩基(2-TEA,3-TEA)与苯基(PEA)间隔阳离子在锡基器件中的构效关系。研究发现,相比于苯环,富电子的噻吩环具有更大的偶极矩和更小的位阻,特别是3-噻吩乙胺(3-TEA)能诱导形成最致密的2D钙钛矿晶体排列。研究证实,3-TEA基2D钙钛矿具有最低的空穴有效质量和形成能,并且能与3D主体构建有利于能级对准,促进空穴提取(图7(d))。基于该优化的2D/3D锡基器件实现了14.16%的冠军效率,并在氮气手套箱中存储近2 000 h后仍保持90%的初始效率。

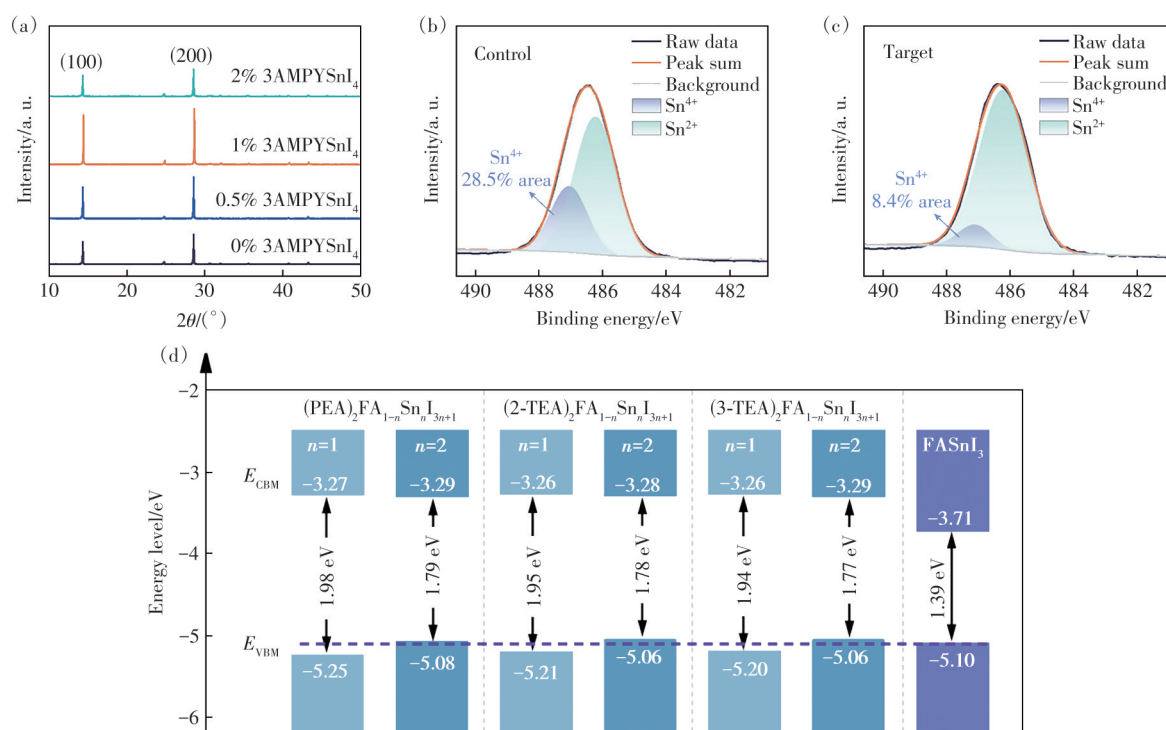


图7 (a)不同3AMPYSnI₄掺杂浓度下钙钛矿薄膜的XRD图谱^[50]; (b)对照薄膜与(c)掺杂后薄膜的Sn 3d XPS图谱^[50]; (d)2D($n=1, n=2$)与3D钙钛矿薄膜的能级图^[51]

Fig.7 (a) XRD patterns of the perovskite films with different 3AMPYSnI₄ doping concentrations^[50]. Sn 3d XPS spectra of the (b)control films and (c)target films^[50]. (d)Energy level diagram of the 2D ($n=1, n=2$) and 3D perovskite films^[51]

Wang等^[33]研究揭示,电子传输层(ETL/C60)的沉积过程不仅在钙钛矿表面引入高密度缺陷,还会导致接触电势的严重非均匀分布(图8(a))。为此,该团队开发了一种“可调控2D钙钛矿层(TTDL)”策略,利

用氟化苯乙基铵(F-PEA)与三氟甲基苯铵(CF₃-PA)的协同效应:F-PEA负责构建2D层状骨架以物理钝化表面碘空位并提升薄膜均匀性;而CF₃-PA通过与钙钛矿的强相互作用降低了导带底(CBM),有效消除

了F-PEA引入的电子传输势垒(图8(b))。准费米能级分裂(QFLS)测量证实,这种兼顾钝化与传输的界

面层显著抑制了非辐射复合,1.05 cm²全钙钛矿叠层电池实现了28.5%的PCE。

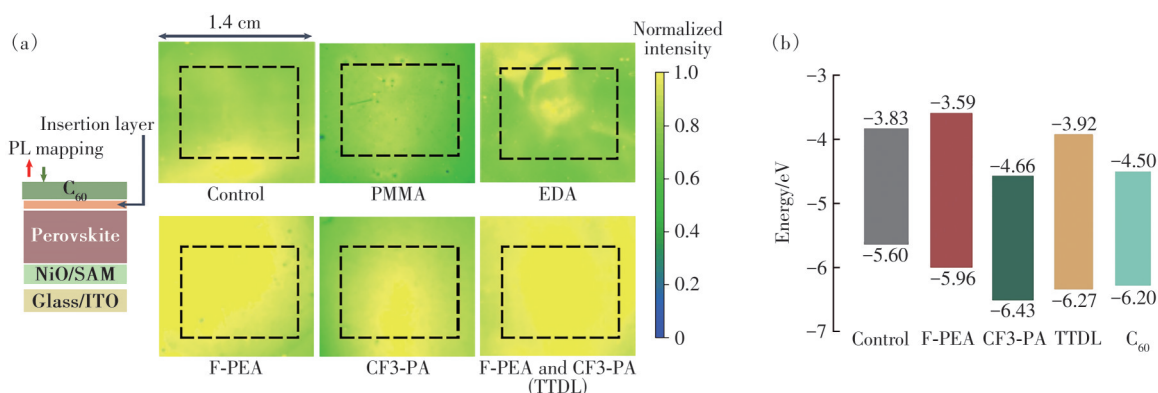


图8 (a)具有不同插入层的glass/ITO/NiO/SAM/perovskite/insertion layer/C₆₀叠层结构示意图及PL扫描成像图,成像区域为1.4 cm×1.4 cm,虚线框标示了面积为1.05 cm²的器件有效区域^[33]; (b)经对照组(Control)、F-PEA、CF3-PA及TTDL处理后的钙钛矿薄膜能级排列图^[33]

Fig.8 (a)Schematic diagram and PL mapping images of stack of glass/ITO/NiO/SAM/perovskite/insertion layer/C₆₀ with different insertion layers. The imaged area is 1.4 cm×1.4 cm. The dashed box represents the active region of the 1.05-cm² device^[33]. (b)The band alignment of perovskite film treated by control, F-PEA, CF3-PA and TTDL^[33]

综上所述,脂肪链与芳香族间隔离子在调控2D/3D钙钛矿界面时各具优劣。疏水长链可构建起致密的防水屏障,大幅提升器件稳定性;但脂肪链的绝缘性会阻碍层间载流子的垂直传输,导致串联电阻增加和FF下降。相比之下,芳香族间隔离子通过共轭电子云有效弥补了电荷传输的短板,促进空穴提取的同时保持疏水性。然而,芳环的空间位阻往往对晶格的致密堆积与晶体生长取向带来额外问题。因此,在钝化效果、环境稳定性与电荷传输动力学之间寻求完美平衡,已成为新型间隔离子设计的核心目标,这也直接推动了研究向多功能2D钙钛矿界面调控方向的转变。

3.2.3 多官能团协同策略

上述脂肪链与芳香性间隔离子主要依赖单一官能团(—NH₂)锚定缺陷。近年来,研究者开始引入含有氰基(—C≡N)、羰基(—C=O)、磷氧基(—P=O)等多官能团分子,利用其协同配位效应实现多维钝化效果。其中,—C≡N作为强路易斯碱和强吸电子基团,展现出独特的界面调控优势。Chen等^[52]利用氰基乙酰肼(CAH)中的一C≡N、—C=O与—NH₂形成协同配位效应,抑制了Sn²⁺向Sn⁴⁺的恶性氧化。这种多位点协同作用精确调控了结晶动力学,显著抑制了绝缘性低 n 值2D相的生成。基于该策略制备的器件PCE从12.03%提升至15.06%,且在氮气中存储2 000 h后仍保持95%的初始性能。Chen等^[53]将含—C≡

N与胍基的双氰胺(DCD)引入TiO₂/钙钛矿界面。DCD中的一C≡N通过Ti⁴⁺—CN配位键精准填补TiO₂表面的氧空位,而胍基则钝化钙钛矿一侧未配位的Pb²⁺和MA⁺空位。这种多位点协同作用不仅将界面陷阱密度降低了73%,还抑制了低 n 值相的聚集。最终使2D/3D器件的PCE从19.05%升至21.54%,运行1 200 h后仍保持初始效率的94%。针对反式器件中NiO_x/钙钛矿界面易发生氧化还原反应和存在深能级缺陷的问题,Baishya等^[54]引入了1-(4-氰苯基)胍盐酸盐(CPGH)。CPGH通过—C≡N的强偶极矩精准锚定NiO_x表面,与高价态镍离子和表面羟基发生强相互作用,钝化了氧化还原活性位点并优化了Ni³⁺/Ni²⁺比例。同时,胍基与底部残留PbI₂反应生成二维钙钛矿层,诱导上层3D钙钛矿的定向生长。由—C≡N主导的多位点协同钝化器件获得了85.5%的高FF和24.72%的PCE,且环境老化2 000 h后仍保持初始效率的87%。

3.2.4 界面的空间维度调控

除了官能团的化学性质,间隔离子的空间构型及其在薄膜中的纵向分布同样深刻影响着钝化效果。近年来,研究者开始通过双面协同修饰、分子位阻设计以及扩散动力学调控,进一步释放2D/3D异质结的性能潜力。

为了突破单侧修饰的局限,双面界面协同调控被证明是解决倒置器件载流子提取瓶颈的有效

途径。Xiong 等^[55]提出了一种“双面 2D 钙钛矿协同钝化”策略(图 9(a)):通过在 3D 钙钛矿的上下表面原位构建 2D 钙钛矿层,实现了对界面缺陷的精准钝化(图 9(b)、(c))。在底部界面,2D 钙钛矿中的大体积有机铵盐(BA^+)不仅有效填补了钙钛矿埋底界面的形态孔洞,还通过氢键或离子键相互作用钝化了大量晶格表面缺陷,同时构建了梯

度能级排列,大幅降低了空穴提取过程中的热发射损耗;在顶部界面,引入的 MPA 分子利用其磷酸官能团锚定未配位的 Pb 位点,协同顶层 2D 钙钛矿缓解了异质结界面的能级失配问题。得益于这种双面化学钝化与能级重构机制,器件的非辐射复合电压损失被显著抑制至 58 mV,最终实现了 25.25% 的高效率与卓越的运行稳定性。

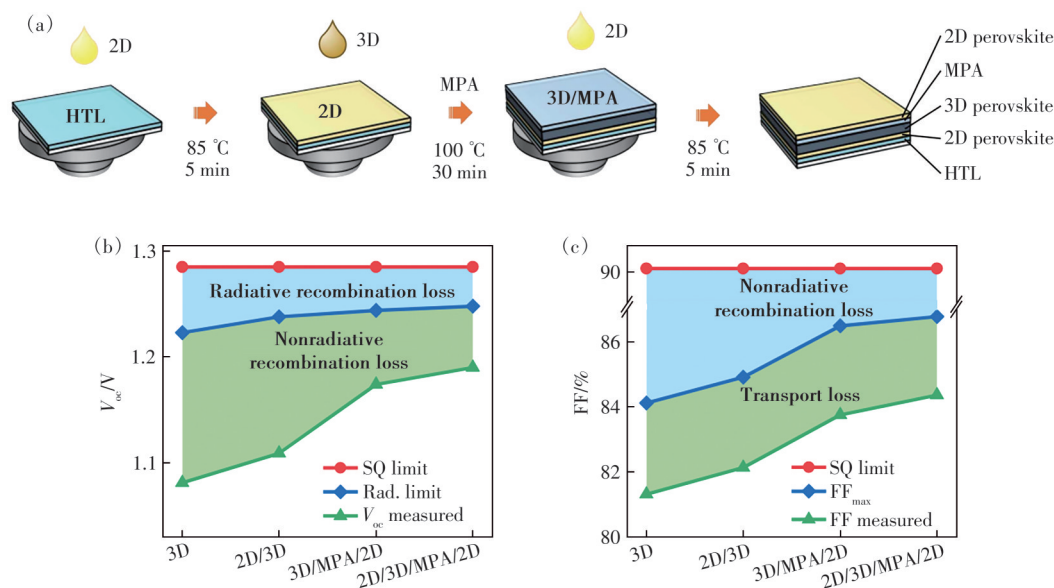


图 9 (a) 双面 2D 钙钛矿修饰的 3D 钙钛矿制备工艺示意图^[55];器件的(b) V_{oc} 损失与(c) FF 损失^[55]
Fig.9 (a) Schematic of fabrication process of 3D perovskite with double-side 2D perovskite modification^[55]. (b) V_{oc} loss and (c) FF loss of devices^[55]

配体的微观空间位阻直接决定了钝化层的维度取向与电荷传输通道的构建。Yun 等^[56]通过氟原子在苯环上的异构化取代策略(2-, 3-, 4-TFBzA⁺)揭示了位阻效应如何提升器件性能。通过钝化机制分析可知,配体末端的铵基($-\text{NH}_3^+$)精准填充了钙钛矿表面的有机阳离子空位,邻位三氟甲基($-\text{CF}_3$)引入的强吸电子效应与空间位阻不仅有效抑制了金属铅缺陷的生成,还阻断了碘空位的迁移通道,实现对钙钛矿表面多类型缺陷的高效钝化。与其形成常规的 2D 层状结构不同,位阻最大的邻位异构体 2-TFBzA⁺ 由于分子间氢键相互作用,倾向于诱导形成一维(1D)链状钙钛矿结构。传统观点认为 1D 结构绝缘性强,但该研究发现,这种特定的 1D 结构具备更有利的排布与能级匹配,反而比形成 2D 结构的间位和对位异构体表现出更低的电荷传输阻抗(R_{ct})和更快的空穴提取速率。同时,这类 1D 结构有效钝化了表面及晶界缺陷,显著抑制了离子迁移。得益于这种兼顾传输与防护的“1D 钝化层”,大面积模组(6 cm×6 cm)在严苛的 ISOS-L-3

老化协议(85 °C, 50% RH)下,运行 1 000 h 后仍保持初始效率的 95%(图 10(a)),展现了 2D 钙钛矿位阻调控在提升大面积模组稳定性方面的巨大潜力。此外,有研究表明有机配体的离子半径决定了其在钙钛矿薄膜中的扩散动力学,从而主导了钝化作用的空间分布——即“表面钝化”与“体相/晶界钝化”的竞争。Du 等^[57]对比了三种不同尺寸的阳离子:小尺寸的胍盐(GA^+)、中等尺寸的丁铵(BA^+)和大尺寸的苯丁铵(PBA^+)。研究表明(图 10(b)),小尺寸配体(GA^+)极易突破表面势垒,扩散至 3D 钙钛矿晶格内部,优先与晶界处的悬挂键反应,实现深度的“体相钝化”;而大尺寸配体(PBA^+)受限于扩散位阻,主要富集在薄膜最表层形成覆盖层。而中等尺寸配体(BA^+)则展现出最佳的平衡,既能在表面形成低 n 值的 2D 层,又能适度渗透修饰近表面的晶界,形成一种“立体分级钝化”结构。这种梯度分布的 2D/3D 异质结不仅修复了不同深度的缺陷,还诱导了表层晶格的择优取向,最终助力印刷制备的 CsPbI_3 电池实现了 20.33% 的效率和优异的运行稳定性。

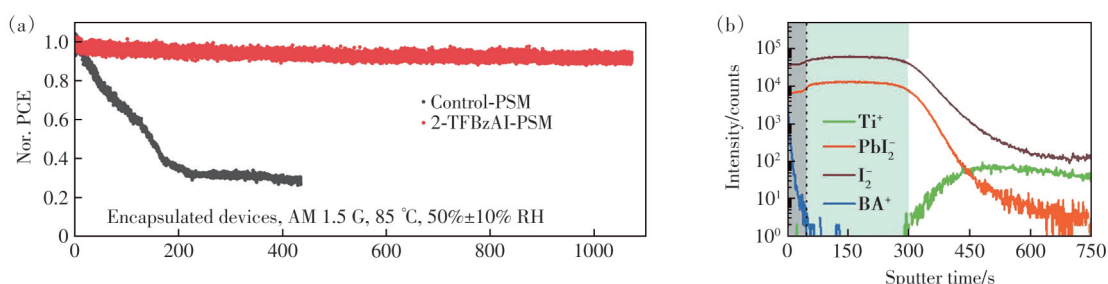


图 10 (a)封装后的钙钛矿太阳能组件(PSMs)在最大功率点追踪(MPPT)、AM 1.5 G 连续光照($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)、 85°C 及 $50\% \pm 10\%$ 相对湿度(符合 ISOS-L-3 标准)条件下的运行稳定性,其中 2-TFBzAI-PSM 与对照组 PSM 的初始 PCE 分别为 18.41% 和 16.96%^[56]; (b)沉积于 TiO_2 基底上的 2D/3D 钙钛矿薄膜的飞行时间二次离子质谱(ToF-SIMS)深度剖面图^[57]

Fig.10 (a)Operational stability of the encapsulated PSMs under MPPT, AM 1.5 G, continuous illumination ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), 85°C , and $50\% \pm 10\%$ RH (iSOS-l-3). The initial PCEs were 18.41% for 2-TFBzAI-PSM and 16.96% for control-PSM^[56]. (b)ToF-SIMS depth profile of the 2D/3D perovskite film deposited on a TiO_2 substrate^[57]

界面钝化策略的普适性在宽带隙、窄带隙及大面积器件的缺陷钝化与结晶调控中得到了进一步验证。针对宽带隙钙钛矿中严重的光致卤素相分离问题, Zhou 等^[58]利用 2-(4-氟苯基)乙胺氢碘酸盐(F-PEAI)构建了“2D 包裹 3D”的结构。时间依赖的稳态光致发光(PL)光谱直观地反映了光致卤素相分离的抑制效果(图 11(a)),在连续光照下,对照组薄膜的 PL 发光峰随时间出现显著的

红移,表明内部发生了卤素离子迁移并形成了富碘的低带隙复合中心,而 F-PEAI 修饰的薄膜 PL 峰位始终保持稳定。这证明致密的 2D 外壳通过相互作用锁定了表面晶格。进一步的变温电导率测试(图 11(b))则从动力学角度定量证实,这种坚固的 2D 外壳显著提高了碘/溴离子迁移的活化能(从 0.24 eV 提升至 0.49 eV),助力全钙钛矿叠层电池实现了 27% 的高 PCE。针对锡-铅(Sn-Pb)

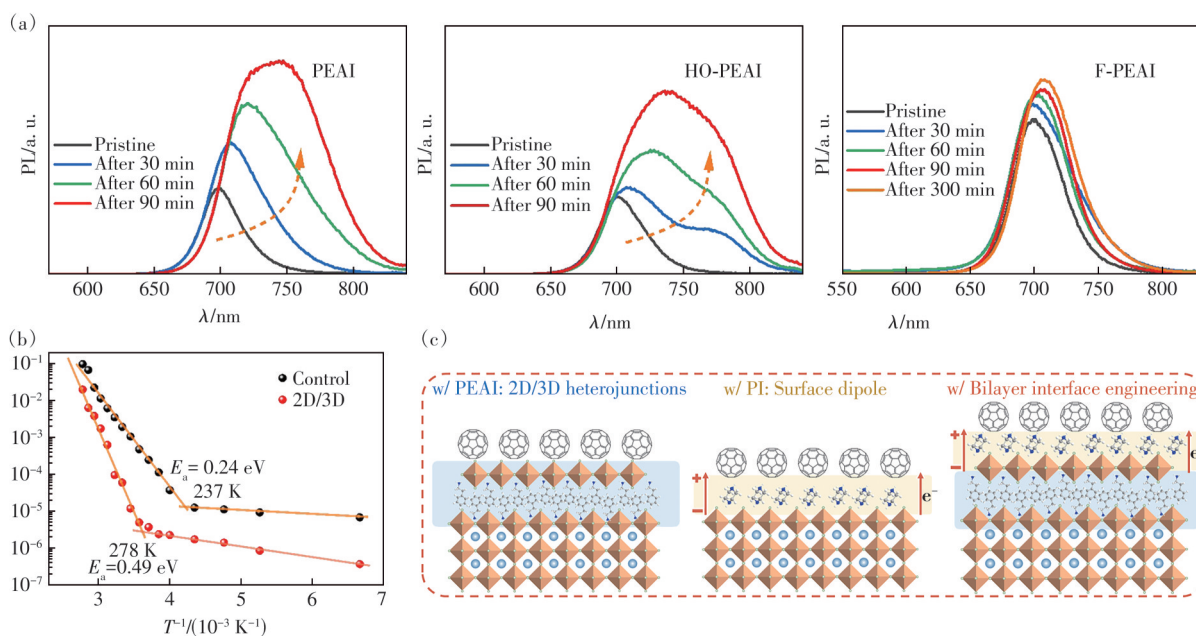


图 11 (a)在 2-sun 光照强度下,经 PEAI、HO-PEAI 和 F-PEAI 修饰的宽带隙(WBG)钙钛矿薄膜随时间演化的稳态光致发光(PL)光谱^[58]; (b)暗态条件下测得的对照组与经 F-PEAI 修饰的 2D/3D 宽带隙钙钛矿薄膜的变温电导率特性^[58]; (c)PEAI、PI 及双层界面工程的作用机制示意图^[59]

Fig.11 (a)Time-dependent steady-state PL spectra of WBG perovskite films with PEAI, HO-PEAI, and F-PEAI modification illuminated under 2-sun intensity^[58]. (b)Temperature-dependent electrical conductivity of control and F-PEAI-modified 2D/3D WBG perovskite films measured under dark conditions^[58]. (c)The schematic diagram of the working mechanism of PEAI, PI, and bilayer interface engineering^[59]

窄带隙体系中结晶速率和氧化敏感的问题,2D 钙钛矿的应用从表面延伸到了埋底界面。此外,在大面积模组的制备中,单一的钝化往往难以兼顾缺陷修复与能级匹配。Wang 等^[59]提出了一种双层界面钝化策略(图 11(c)),即先引入苯乙基碘化铵(PEAI)在表面原位形成 2D/3D 异质结以修复晶界缺陷,随后叠加吡啶碘化物(PI)层引入表面偶极。这种分步修饰策略利用 PEAi 实现了深度的化学钝化,成功制备出 PCE 高达 23.19% 的倒置小型模组(14.28 cm^2)。

3.2.5 对界面工程机制的分析

不同界面修饰策略对器件性能的调控机制呈现出清晰的构效关系。烷基链体系中,载流子寿命的提升幅度与链长密切相关,恰当的链长可在疏水性与电荷传输间实现平衡。芳香性间隔离子中,共轭程度的增加显著增强载流子动力学,引入杂原子可进一步优化钝化效果。多官能团协同策略展现出最明显的性能提升,含 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 分子可同时实现载流子寿命延长与陷阱密度抑制,电池的 FF 提升明显。空间维度调控策略中,诱导形成一维结构可显著抑制离子迁移,双面修饰有效降低非辐射复合损失,宽带隙体系中构建 2D 包裹结构则大幅提升离子迁移活化能。

综上所述,当载流子动力学参数获得大幅优化(3 倍以上)、缺陷密度得到有效抑制(降低 50% 以上)后,器件的 V_{oc} 、FF 及 PCE 均可实现跨越式提升(V_{oc} 普遍提升 50~120 mV,FF 提升 3~8 个百分点),这一“动力学参数-缺陷密度-器件性能”的定量关联为 2D/3D 异质结的理性设计提供了方向。

3.3 添加剂工程

与界面后处理不同,添加剂工程通过在前驱体溶液中直接引入长链有机胺盐,实现了对 3D 钙钛矿薄膜结晶动力学的原位调控。这些有机配体能够通过路易斯酸碱作用与无机骨架配位,有效延缓成核速率并诱导晶粒定向生长,从而显著提升薄膜的结晶质量与微观形貌。

3.3.1 结晶质量调控

在溶液法制备中,传统方法制备的 2D/3D 薄膜往往存在相组分复杂且分布不均等问题,这种无序的能级排列不利于电荷的高效传输,通过配位化学辅助结晶是实现窄相分布的有效途径。Peng 等^[60]提出利用乙酸(AcOH)作为多功能添加

剂来调控结晶路径。如图 12(a)、(b)所示,原位 UV-Vis 测试表明,对照组薄膜在结晶初期即形成多分散相结构,低 n 值($n=2$)相在静置阶段快速结晶(吸收峰 $<500 \text{ nm}$),退火 9 s 后才出现高 n 值相,最终相分布宽($<800 \text{ nm}$)。经 AcOH 优化后,薄膜结晶初期即形成集中相分布($500\sim610 \text{ nm}$),低 n 值相结晶窗口缩小,退火 6 s 即完成向 $n=3$ 相的转变,最终相分布窄($600\sim700 \text{ nm}$)。AcOH 通过加速溶剂挥发,调控结晶路径,促进窄相分布。理论计算表明,AcOH 中的羧基能与 Pb^{2+} 形成强配位中间体,改变了反应的热力学路径,降低了形成单一窄相分布钙钛矿的生成焓。这种高 n 值窄相结构能有效减少复合缺陷并提升电荷传输,避免了快速结晶导致的杂乱低 n 值相生成,对电池性能有利。使薄膜载流子扩散长度超过 $1 \mu\text{m}$,器件实现了 19.05% 的 PCE 及卓越的长期稳定性。针对传统两步法工艺繁琐的问题,Kodalle 等^[61]开发了一种“集成沉积与钝化”策略,将苯乙基氯化铵(PEACl)直接引入反溶剂中。原位 PL 和掠入射广角 X 射线散射(GIWAXS)表征(图 12(c)、(d))揭示了独特的动力学机制:Cl⁻ 的引入显著延缓了钙钛矿的结晶速率,为晶粒的生长与融合提供了更长的时间窗口;同时,PEA⁺ 在退火过程中自发向表面偏析,原位形成疏水的准 2D 保护层。这种“缓释”生长机制显著提升了钙钛矿薄膜的结晶质量与晶界抗湿性。得益于此,器件在潮湿环境下的稳定性大幅增强,在 60% 相对湿度(RH)下存储 28 天后,未封装的 PEACl 优化器件长期稳定性良好,而对照器件则在三周内降解了 80%。

3.3.2 电荷传输调控

借助添加剂优化 2D 微观结构以建立高效电荷传输通道是解决界面瓶颈的关键。针对传统 RP 相 2D 钙钛矿层间距大、范德华力结合弱导致电荷传输受阻的问题,Kang 等^[62]引入短链的 1,3-丙二胺碘化物(PDADI)添加剂,构建了具有 DJ 相特征的高 n 值准 2D 覆盖层。PDADI 分子通过双氨基末端与无机骨架形成强氢键,改变了钙钛矿晶格结构(图 13(a)),增强了层间电子耦合。这种结构不仅修复了表面缺陷,还建立了更有利于空穴提取的 Type-II 型能级排列,助力钙钛矿/有机叠层电池实现了 25.92% 的记录 PCE。

利用分子掺杂优化 2D 层的电子特性也是重要方向。Sun 等^[63]将强电子受体 F4TCNQ 引入 3D

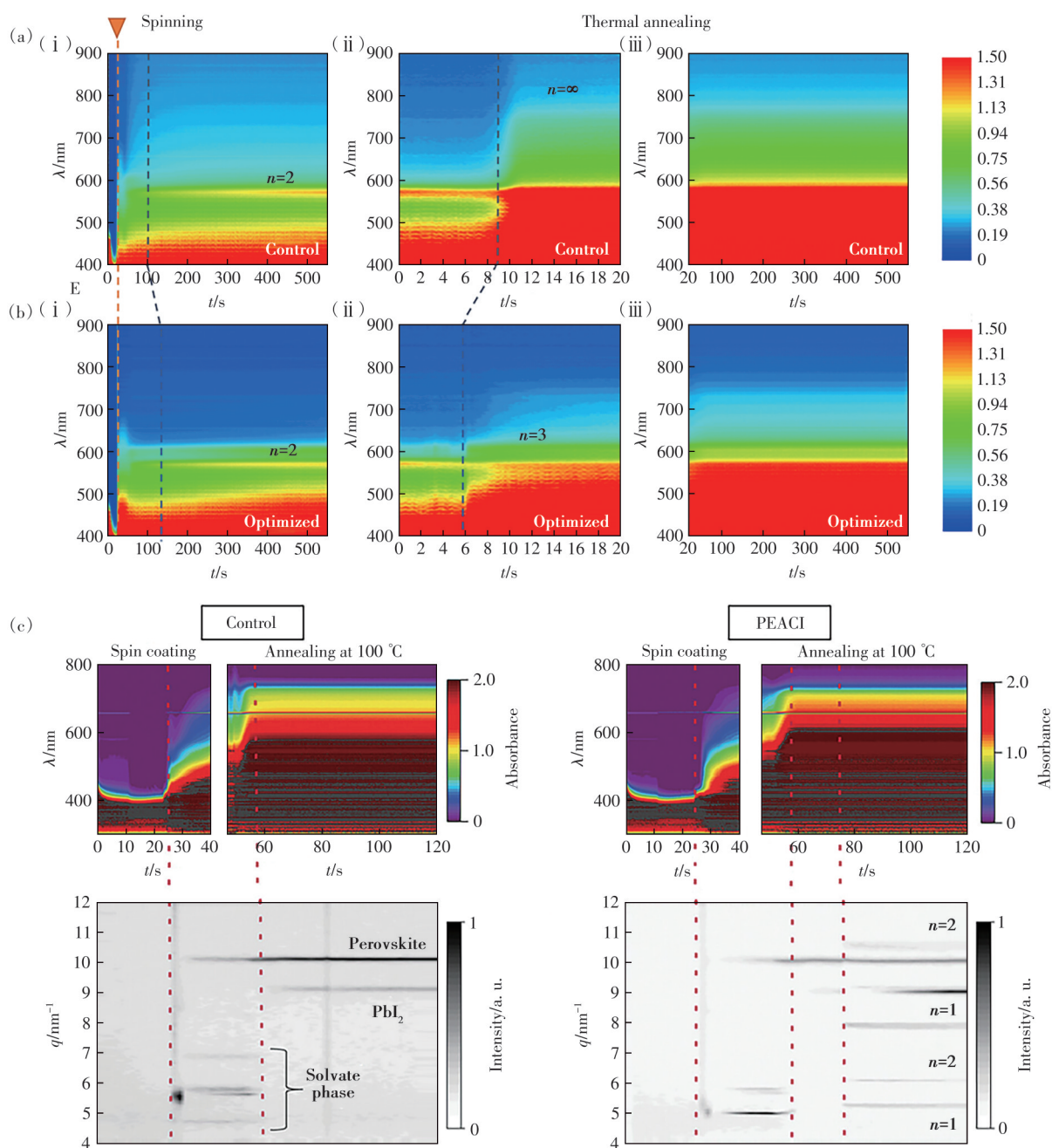


图12 在(i)旋涂、静置以及(ii~iii)退火过程中,(a)无乙酸(AcOH)添加剂与(b)含有9%乙酸添加剂的 $\text{BA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 钙钛矿薄膜的时间分辨原位紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱^[60]; (c)钙钛矿薄膜吸光度随时间演化的相关曲线^[61]; (d)钙钛矿薄膜在旋涂与退火过程中的GIWAXS图谱^[61]

Fig.12 Time-resolved *in situ* UV-Vis absorption spectra of (a) without and (b) with 9% AcOH $\text{BA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ perovskite film traced during (i) spinning, resting, and (ii - iii) annealing process^[60]. (c) Time-correlated evolution of the absorbance of perovskite films^[61]. (d) GIWAXS during spin coating and annealing of perovskite films^[61]

钙钛矿中,实现了一种分子电荷转移掺杂。掠角傅里叶变换红外光谱(GA-FTIR)显示(图13(b)),复合薄膜中F4TCNQ的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰发生明显变化,表明F4TCNQ与钙钛矿主体间发生了有效的电荷转移,诱导产生了高导电性的阴离子自由基。基于此,作者提出了电荷传输增强的机理

模型(图13(c)、(h))。F4TCNQ的引入不仅有效钝化了界面处的电子陷阱,还通过分子间的电荷转移效应构建了额外的电荷传输通道,从能级排布上削弱了宽带隙2D层带来的势垒效应。这一策略有效解决了厚2D层阻碍电荷传输的难题,使2D/3D器件效率突破20%。

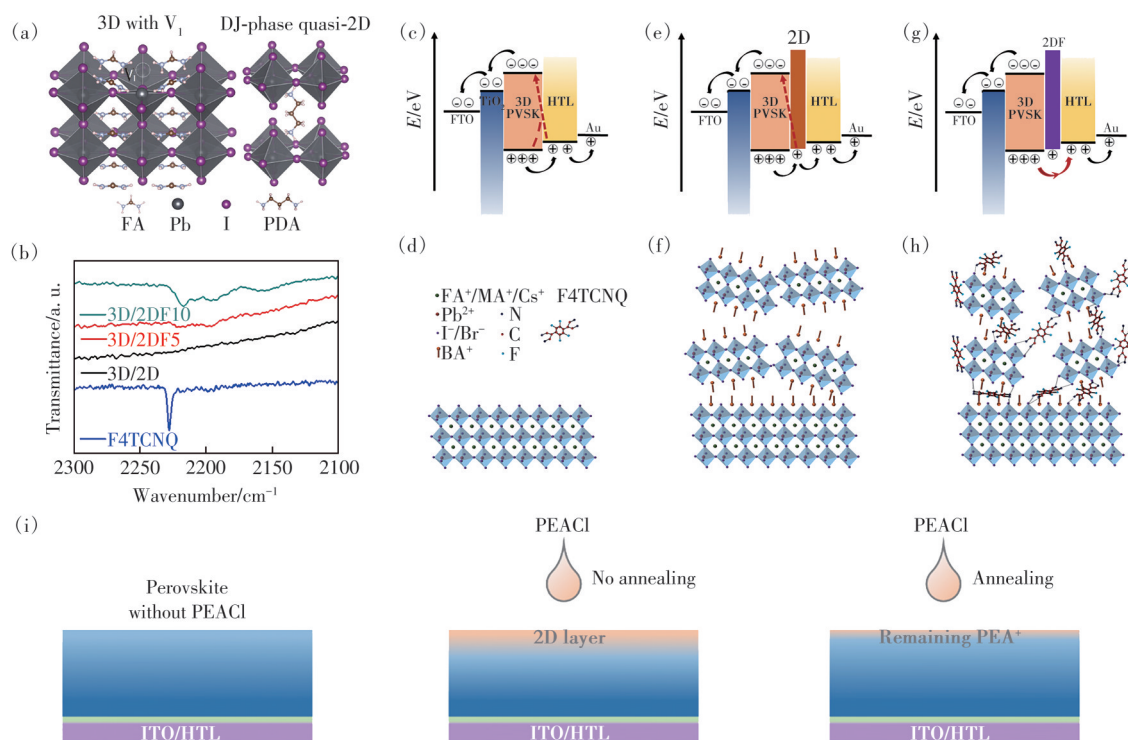


图 13 (a)具有 FA-I 终端表面及碘空位的三维(3D)钙钛矿,以及 DJ 相准二维(quasi-2D)钙钛矿的密度泛函理论(DFT)优化晶体结构^[62]; (b)F4TCNQ、3D/2D、3D/2DF5 及 3D/2DF10 钙钛矿薄膜的掠角傅里叶变换红外(GA-FTIR)光谱,入射角(掠角)为 65°^[63]; 具有(c)、(d)3D、(e)、(f)3D/2D 和(g)、(h)3D/2DFPSCs 能级结构及相应界面结构的示意图^[63]; (i)使用 PEACl 对钙钛矿薄膜进行后处理(含退火与不含退火工艺)示意图^[64]

Fig.13 (a)DFT-optimized crystal structures of the 3D perovskite with an FA-I terminal surface and iodine vacancy, and DJ-phase quasi-2D perovskite^[62]. (b)GA-FTIR spectra of F4TCNQ, 3D/2D, 3D/2DF5 and 3D/2DF10 perovskite films. The glancing angle was used at 65°^[63]. Schematic depiction of the energy level structure and the corresponding interfacial structure of PSCs with (c), (d)3D, (e), (f)3D/2D, and (g), (h)3D/2DF perovskite films^[63]. (i)Schematic diagrams of the post-treatments on the perovskite films using PEACl, without and with annealing^[64]

3.3.3 表面偶极与能级的重构

近期研究开始重新审视 2D 相在倒置器件中的作用机制,提出“非 2D 相”的钝化新机理。“非 2D 相”是指利用有机配体分解后残留在表面的游离分子,形成单分子偶极修饰层。Huo 等^[64]在倒置(p-i-n)结构中发现,传统的低 n 值 2D 相由于绝缘性较强,可能阻碍空穴提取。他们通过精细的热退火工艺调控,诱导界面处 2D 钙钛矿分解,但保留了与表面相互作用的 PEA⁺阳离子(图 13(i))。这些残留的有序排列阳离子形成了一个有利的表面偶极层,显著降低了表面功函数,优化了钙钛矿与电子传输层的能级匹配(V_{oc} 提升 60 mV)。这一发现证明了通过添加剂残留效应调控表面电势的可行性。此外,针对锡基钙钛矿因 Sn²⁺氧化引发的严重 Sn 空位及载流子浓度过高的问题,Ng 等^[65]在构建 PEA 基 2D/3D 异质结的基础上,引入 Ge²⁺作为添加剂以弥补大体积有机阳离子无法钝化体

相缺陷的不足。研究表明,Ge²⁺不仅能有效填充晶格内部的 Sn 空位并抑制 p 型自掺杂,还能显著降低深能级陷阱密度并将载流子浓度量级从 10¹⁵ cm⁻³ 抑制至 10¹³ cm⁻³,最终基于摩尔分数 7.5% Ge²⁺掺杂的无铅锡基钙钛矿电池实现了 7.45% 的 PCE 及显著增强的环境稳定性。

3.4 模板法调控结晶与相变

利用 2D 钙钛矿作为结晶模板或成核种子,通过异质外延生长来调控 3D 钙钛矿的结晶动力学、晶体取向及相稳定性,已成为突破器件效率瓶颈的关键策略^[66]。

2D/3D 钙钛矿界面的相互作用机制是模板策略生效的基础,其核心在于通过界面处的晶格匹配实现结构的有效传递,这种异质外延并非简单的物理堆叠,而是利用 2D 层作为模板,通过范德华力或氢键作用引导 3D 钙钛矿沿特定取向生长,从而最大限度地降低界面晶格失配应力与缺陷密

度^[67]。Zhu等^[68]通过室温下的配体辅助“定向组装”实验,首次证实了不同组分和相态的2D与3D钙钛矿之间可以发生原子级平整的外延自组装(图14(a))。研究表明,尽管两者晶体结构差异巨大,但通过界面处有机配体的晶格重排,可以消

除晶格失配引起的应力,实现高质量的异质结界面。这一发现为利用2D模板诱导3D晶体定向生长提供了坚实的微观物理基础。基于此,Sidhik等^[69]进一步揭示了“晶格匹配”是实现高效模板诱导的关键原则。作者经过研究筛选出了具有特定

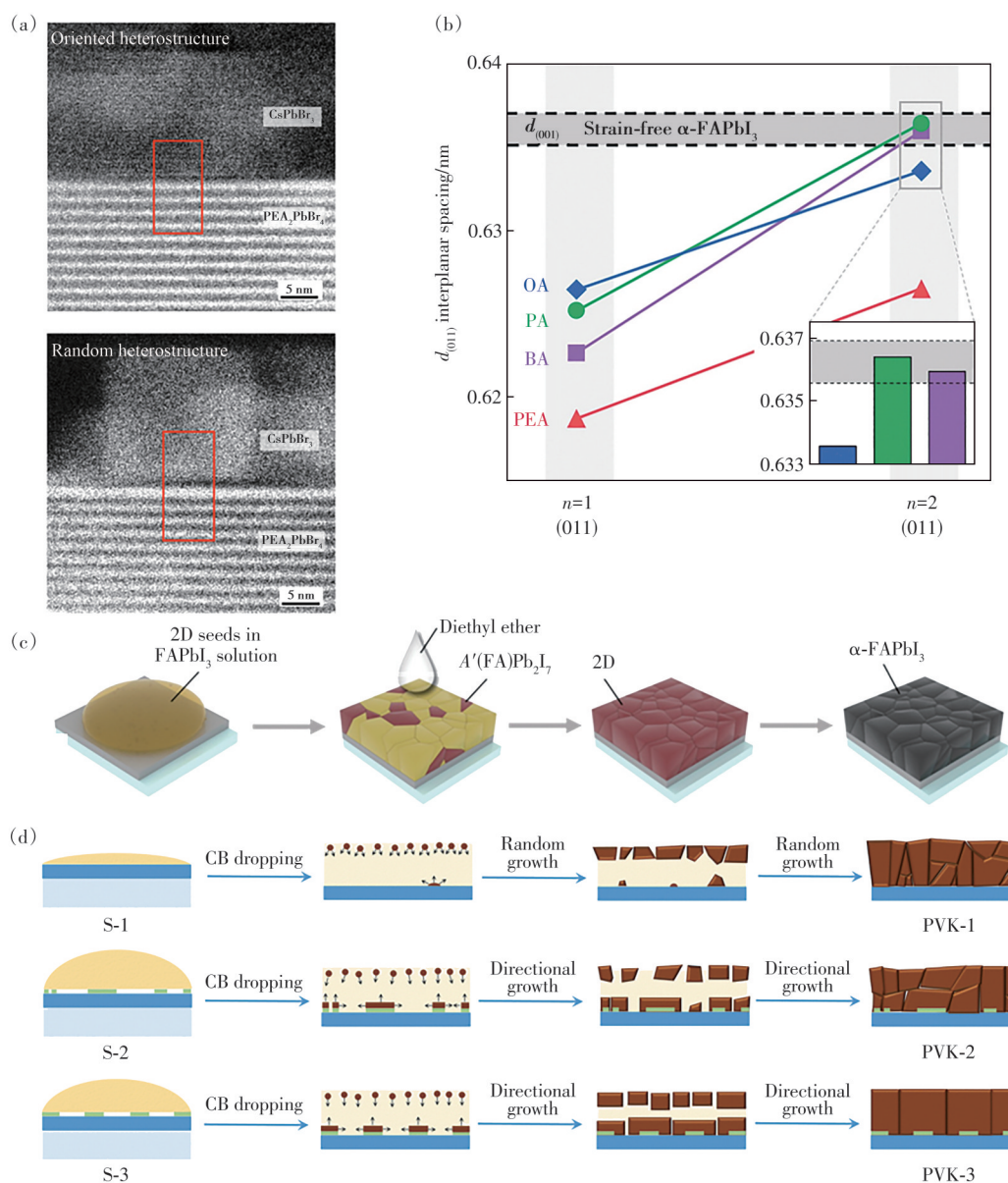


图14 (a)通过定向组装形成的典型外延CsPbBr₃/PEA₂PbBr₄异质结构的截面扫描透射电子显微镜(STEM)图像^[68]; (b)含有不同A'位阳离子(PA、BA、OA和PEA)的 $n=1$ 及FA基 $n=2$ 2D钙钛矿的 $d_{(011)}$ 晶面间距,图中灰色水平条表示文献报道的FAPbI₃ $d_{(001)}$ 晶面间距范围,如插图所示,BA₂FAPb₂I₇和PA₂FAPb₂I₇的 $d_{(011)}$ 晶面间距与FAPbI₃的 $d_{(001)}$ 晶面间距近乎一致^[69]; (c)二维晶体模板诱导FAPbI₃薄膜的制备步骤示意图^[69]; (d)在不同二维基底上,铅-锡(Pb-Sn)共混薄膜成膜过程中的晶体生长模式示意图^[73]

Fig.14 (a) Side-view STEM image of a typical epitaxial CsPbBr₃/PEA₂PbBr₄ heterostructure formed by oriented assembly^[68]. (b) The $d_{(011)}$ interplanar spacing for $n=1$ and FA-based $n=2$ 2D perovskites with various A' cations: PA, BA, OA, and PEA. The range of reported values for FAPbI₃ $d_{(001)}$ interplanar spacing is plotted as a gray horizontal bar. Both BA₂FAPb₂I₇ and PA₂FAPb₂I₇ exhibit a $d_{(011)}$ nearly identical to the $d_{(001)}$ of FAPbI₃, as shown in the inset^[69]. (c) Fabrication steps of a 2D crystal-templated FAPbI₃ thin film^[69]. (d) Schematic of crystal growth during the film-forming process of Pb-Sn films on different 2D substrates^[73]

层间距的 $\text{BA}_2\text{FAPb}_2\text{I}_7$ 2D 钙钛矿作为“预结晶品种”,其(011)晶面间距(0.635 9 nm)与 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 的(001)面(0.636 5 nm)几乎完美匹配(图 14(b))。这种精确的晶格模板效应显著降低了相变能垒,使得 FAPbI_3 在低至 100 °C 的温度下即可形成高纯度的光活性黑相(图 14(c)),最终器件实现了 24.10% 的 PCE 并在 85 °C 下表现出卓越的稳定性。

根据模板引入的位置,现有的调控策略主要分为“自上而下”和“自下而上”两种模式^[70]。Chen 等^[71]利用表面准 2D 模板实现了“自上而下”的生长控制。通过在湿膜表面原位生成具有胶体特性的准 2D 层,不仅延缓了结晶速率,还诱导 FAPbI_3 晶体克服随机成核,实现了从表面向底部的“向下生长”,最终器件效率达到 25.79%。相对地,“自下而上”的底部模板策略则侧重于改善基底接触与生长取向。Wang 等^[72]预先在衬底上制备取向良好的 2D 钙钛矿薄膜作为异质外延模板。研究发现,随着 3D 晶体的生长,底部的 2D 模板层会随着有机阳离子的挤出而逐渐转化为 3D 相,既保证了高度的取向诱导,又避免了绝缘层对电荷传输的阻碍,最终使 2D/3D 器件 PCE 提升至 24.78%。

模板策略的普适性在更难控制的窄带隙铅锡钙钛矿中得到了验证。由于 Sn^{2+} 极易氧化且结晶速率过快,获得高质量的厚膜 Pb-Sn 钙钛矿极具挑战。Yang 等^[73]开发了一种基于 $\text{F-PEA}_2\text{PbI}_3\text{SCN}$ 的 2D 晶种引导策略。均匀分布在基底上的 2D 晶种不仅抑制了底部界面处 SnI_2 杂相的生成,还作为成核位点引导了 Pb-Sn 晶体的垂直向上生长,从而获得了晶粒紧密堆积、缺陷密度极低的高质量薄膜(图 14(d))。基于该策略的单结窄带隙电池实现了 22.71% 的效率,以此构建的四端全钙钛矿叠层太阳能电池效率高达 27.68%。

3.5 2D/3D 界面在大面积器件中的应用

大面积器件的制备常面临薄膜均匀性差与缺陷增多的挑战。构建 2D/3D 界面不仅能有效钝化大面积薄膜缺陷,还能显著提升器件的运行稳定性,是推动钙钛矿光伏技术走向实用化发展的重要策略^[74]。

针对大面积结晶形貌与 2D 相结晶受阻的问题,Zhou 等^[75]开发了基于 $2\text{D}(\text{NpMA})_2\text{PbI}_4$ 晶种的调控策略。该策略通过两步法将晶种引入 PbI_2 前驱体中,利用异质成核与预聚集作用构建了介孔

PbI_2 薄膜,促进后续结晶生长。该策略将大面积薄膜的晶粒尺寸扩大至 1 μm 以上,大幅减少了晶界缺陷,使载流子寿命由 237 ns 提升至 444 ns,使 1.01 cm^2 器件的开路电压高达 1.19 V。Ouyang 等^[76]提出了氨基胍盐酸盐(AMG)与 4-氨基嘧啶二氢碘酸盐(APP)的顺序修饰策略。该策略大幅降低了 2D 相的形成能,引导无机八面体倾斜 45° 的高取向 2D 薄膜均匀生长,将 1 cm^2 反式器件的效率提升至 25.26%。面对大面积模组中的界面能量失配问题,Yang 等^[34]通过物理模型量化了界面能量偏移与缺陷密度对复合损失的影响机制,证明 0.2 eV 左右的适宜内建电势极大地提升了界面的缺陷容忍度。基于此,该团队通过卤化物筛选构建了正丁基碘化铵(BAI)基 2D/3D 异质结,精准调控界面价带偏移至 0.15 eV,实现了化学钝化与场效应钝化的协同增效;成功地将离子迁移活化能从 0.43 eV 提升至 0.52 eV,在 29 cm^2 大面积光伏模组中获得了 21.39% 的 PCE。通过构建 2D/3D 界面重构与界面调控极大地缓解了面积放大过程中的 PCE 衰减,为大面积工业化制备工艺提供了实验基础。

4 结论与展望

本文系统回顾了 2D 钙钛矿在提升 3D PSCs 光伏性能与环境稳定性方面的最新研究进展。从作用机制来看,2D 钙钛矿的引入已从简单的物理叠加深入到对微观结晶动力学与界面物理化学相互作用的精准调控。这些策略的协同应用突破了 PSCs 效率与稳定性难以兼顾的瓶颈。

通过对表 S2 中不同官能团钝化效果的对比,我们初步揭示了 2D 间隔阳离子与电池性能之间的构效关系,为高性能间隔离子设计提供了参考。基于此,未来设计可遵循以下策略:以强配位官能团(如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$)为核心锚定缺陷位点,以共轭体系(如 PyBA)为骨架构建电荷传输通道,以杂原子(如 S、N)为辅助增强配位能力,通过多官能团的协同作用,有望实现缺陷钝化与电荷传输的平衡优化。针对大面积涂布中薄膜纵向相分布更难控制、埋底缺陷密度更高的问题,通过“体相均匀钝化+界面精准修饰”的协同策略,有望实现性能与稳定性的双重突破。

尽管 2D/3D 异质结研究已取得长足进步,但距离大规模商业化应用仍有相当差距。未来研究应

聚焦于开发兼具强共轭与多重配位能力的新型多功能有机分子;借助原位表征技术揭示界面在工作状态下的动态演变规律;发展适用于大面积模组的均相成核与绿色溶剂体系。这些方向的突破,将推动2D/3D异质结光伏技术加速迈向产

业化。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20260061>

参 考 文 献:

- [1] IEA. Net zero by 2050 [EB/OL]. (2021-05-18)[2026-03-18]. <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>.
- [2] WMO. Climate change puts energy security at risk [EB/OL]. (2022-10-11)[2026-03-18]. <https://wmo.int/news/media-centre/climate-change-puts-energy-security-risk>.
- [3] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [4] 姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹, 等. 钙钛矿太阳能电池综述 [J]. *物理学报*, 2015, 64(3): 038805.
YAO X, DING Y L, ZHANG X D, *et al.* A review of the perovskite solar cells [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2015, 64(3): 038805. (in Chinese)
- [5] HAN J Y, PARK K, TAN S, *et al.* Perovskite solar cells [J]. *Nat. Rev. Methods Primers*, 2025, 5(1): 3.
- [6] XIONG Z, ZHANG Q, CAI K, *et al.* Homogenized chlorine distribution for >27% power conversion efficiency in perovskite solar cells [J]. *Science*, 2025, 390(6773): 638-642.
- [7] SAKHATSKYI K, JOHN R A, GUERRERO A, *et al.* Assessing the drawbacks and benefits of ion migration in lead halide perovskites [J]. *ACS Energy Lett.*, 2022, 7(10): 3401-3414.
- [8] LI N X, NIU X X, CHEN Q, *et al.* Towards commercialization: the operational stability of perovskite solar cells [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(22): 8235-8286.
- [9] SIEGLER T D, DUNLAP-SHOHL W A, MENG Y H, *et al.* Water-accelerated photooxidation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(12): 5552-5561.
- [10] WANG F, BAI S, TRESS W, *et al.* Defects engineering for high-performance perovskite solar cells [J]. *npj Flex. Electron.*, 2018, 2(1): 22.
- [11] 周炫, 何睿夫, 宋军, 等. 二维/三维异质结构协同钝化提升钙钛矿太阳能电池性能与稳定性 [J]. *发光学报*, 2026, 47(2): 340-347.
ZHOU X, HE R F, SONG J, *et al.* Synergistic passivation *via* 2D/3D heterostructures for enhanced efficiency and stability of perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 47(2): 340-347. (in Chinese)
- [12] 姚广平, 文超, 刘佳澎, 等. 缺陷对全无机钙钛矿太阳能电池性能的影响 [J]. *发光学报*, 2023, 44(11): 2033-2040.
YAO G P, WEN C, LIU J P, *et al.* Effect of defects on performance of all inorganic perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(11): 2033-2040. (in Chinese)
- [13] BLANCON J C, EVEN J, STOUMPOS C C, *et al.* Semiconductor physics of organic-inorganic 2D halide perovskites [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2020, 15(12): 969-985.
- [14] 刘谦, 梁锐权, 郑建桢, 等. MDA^{2+} 调控二维/三维杂化结构实现高效稳定室内宽带隙钙钛矿太阳能电池 [J]. *发光学报*, 2026, 47(3): 505-514.
LIU Q, LIANG R Q, ZHENG J Z, *et al.* MDA^{2+} -modulated 2D/3D hybrid structure for efficient and stable indoor wide band gap perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 47(3): 505-514. (in Chinese)
- [15] 陈昕, 胡利华, 张左林, 等. 吡啶胺驱动的配位与氢键界面钝化实现高效钙钛矿太阳能电池 [J]. *发光学报*, 2026, 47(5): 854-863.
CHEN X, HU L H, ZHANG Z L, *et al.* Pyridylamine-driven interfacial passivation *via* coordination and hydrogen bonding enables efficient perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 47(5): 854-863. (in Chinese)
- [16] FU W, CHEN H, JEN A K Y. Two-dimensional perovskites for photovoltaics [J]. *Mater. Today Nano*, 2021, 14: 100117.
- [17] STOUMPOS C C, CAO D H, CLARK D J, *et al.* Ruddlesden-Popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(8): 2852-2867.

- [18] SOE C M M, STOUMPOS C C, KEPENEKIAN M, *et al.* New type of 2D perovskites with alternating cations in the inter-layer space, $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$: structure, properties, and photovoltaic performance [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(45): 16297-16309.
- [19] CAO D H, STOUMPOS C C, FARHA O K, *et al.* 2D homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(24): 7843-7850.
- [20] BLANCON J C, STIER A V, TSAI H, *et al.* Scaling law for excitons in 2D perovskite quantum wells [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 2254.
- [21] VASILEIADOU E S, WANG B, SPANOPOULOS I, *et al.* Insight on the stability of thick layers in 2D Ruddlesden-Popper and Dion-Jacobson lead iodide perovskites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(6): 2523-2536.
- [22] MAO L L, KENNARD R M, TRAORE B, *et al.* Seven-layered 2D hybrid lead iodide perovskites [J]. *Chem*, 2019, 5(10): 2593-2604.
- [23] DAUB M, HILLEBRECHT H. From 1D to 3D: perovskites within the system $\text{HSC}(\text{NH}_2)_2\text{I}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbI}_2$ with maintenance of the cubic closest packing [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(5): 3082-3093.
- [24] 刘艳红, 张东旭, 毛宝东, 等. 从量子点的角度审视碳点的研究进展 [J]. *化学学报*, 2020, 78(12): 1349-1365.
LIU Y H, ZHANG D X, MAO B D, *et al.* Progress in carbon dots from the perspective of quantum dots [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2020, 78(12): 1349-1365. (in Chinese)
- [25] D' INNOCENZO V, GRANCINI G, ALCOCER M J P, *et al.* Excitons *versus* free charges in organo-lead tri-halide perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 3586.
- [26] WANG S J, CHEN Z Y, ZHAO G F, *et al.* Quantum confinement effect on the electronic and optical properties of two-dimensional halide perovskites [J]. *Comput. Mater. Sci.*, 2023, 230: 112524.
- [27] MAO L L, KE W J, PEDESSEAU L, *et al.* Hybrid Dion-Jacobson 2D lead iodide perovskites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(10): 3775-3783.
- [28] XU K Q, XING Z, LI D X, *et al.* Boosting efficiency to 22.73%: unraveling the role of solvent environment in low-dimensional perovskites through competitive bonding interactions [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(7): 2415429.
- [29] GÉLVEZ-RUEDA M C, HUTTER E M, CAO D H, *et al.* Interconversion between free charges and bound excitons in 2D hybrid lead halide perovskites [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(47): 26566-26574.
- [30] ZHAO C Y, TIAN W M, SUN Q, *et al.* Trap-enabled long-distance carrier transport in perovskite quantum wells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(35): 15091-15097.
- [31] LENG K, LI R L, LAU S P, *et al.* Ferroelectricity and Rashba effect in 2D organic-inorganic hybrid perovskites [J]. *Trends Chem.*, 2021, 3(9): 716-732.
- [32] METCALF I, SIDHIK S, ZHANG H, *et al.* Synergy of 3D and 2D perovskites for durable, efficient solar cells and beyond [J]. *Chem. Rev.*, 2023, 123(15): 9565-9652.
- [33] WANG Y R, LIN R X, LIU C S Y, *et al.* Homogenized contact in all-perovskite tandems using tailored 2D perovskite [J]. *Nature*, 2024, 635(8040): 867-873.
- [34] YANG W C, DING B, LIN Z D, *et al.* Visualizing interfacial energy offset and defects in efficient 2D/3D heterojunction perovskite solar cells and modules [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(35): 2302071.
- [35] ZHANG H J, SHI Z J, HU L G, *et al.* Highly efficient 1D/3D ferroelectric perovskite solar cell [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(27): 2100205.
- [36] SIDHIK S, WANG Y F, DE SIENA M, *et al.* Deterministic fabrication of 3D/2D perovskite bilayer stacks for durable and efficient solar cells [J]. *Science*, 2022, 377(6613): 1425-1430.
- [37] LIANG L S, NAN Z A, LI Y H, *et al.* Formation dynamics of thermally stable 1D/3D perovskite interfaces for high-performance photovoltaics [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(8): 2413841.
- [38] HUANG X F, XIONG Q, SU Z H, *et al.* Orthogonal solvent approach in dimensionality-heterointerface perovskite photovoltaics [J]. *ACS Energy Lett.*, 2025, 10(2): 982-990.
- [39] LEE S, KIM G M, MIYASAKA T, *et al.* Degradation mechanism of phenethylamine-based interlayers in perovskite solar cells and breakthrough [J]. *Sol. RRL*, 2023, 7(7): 2201002.
- [40] CHANG X M, AZMI R, YANG T H, *et al.* Solvent-dripping modulated 3D/2D heterostructures for high-performance perovskite solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1): 1042.

- [41] DU Y C, TIAN Q W, WANG S Q, *et al.* Crystallization control based on the regulation of solvent-perovskite coordination for high-performance ambient printable FAPbI₃ perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(9): 2307583.
- [42] SONG Z L, GAO Y P, ZOU Y, *et al.* Single-crystal-assisted *in situ* phase reconstruction enables efficient and stable 2D/3D perovskite solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146(2): 1657-1666.
- [43] ZHENG X P, HOU Y, BAO C X, *et al.* Managing grains and interfaces *via* ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells [J]. *Nat. Energy*, 2020, 5(2): 131-140.
- [44] HE X, WANG M, CAO F R, *et al.* Hydrophobic long alkyl chain organic cations induced 2D/3D heterojunction for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2022, 124: 243-251.
- [45] TANG J W, LIN Y, YAN H C, *et al.* 20.1% Certified efficiency of planar hole transport layer-free carbon-based perovskite solar cells by spacer cation chain length engineering of 2D perovskites [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(33): e202406167.
- [46] ZHANG J P, CHU L L, LIU T J, *et al.* Engineering spacer conjugation for efficient and stable 2D/3D perovskite solar cells and modules [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(1): e202413303.
- [47] ZHANG D, WANG X F, FAN Z P, *et al.* *In situ*-grown 2D perovskite based on π -conjugated aggregation-induced emission organic spacer boosting the efficiency and stability of 2D-3D heterostructured perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(10): 12833-12843.
- [48] HE Z, ZHOU Y, XU C, *et al.* Mechanism of enhancement in perovskite solar cells by organosulfur amine constructed 2D/3D heterojunctions [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(30): 16428-16434.
- [49] XU Z Y, GUO Z H, LI H Y, *et al.* Efficient and stable inverted MA/Br-free 2D/3D perovskite solar cells enabled by α -to- δ phase transition inhibition and crystallization modulation [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2025, 18(3): 1354-1365.
- [50] DU F Q, GU H, JIANG W Y, *et al.* Managing crystallization and phase distribution *via* 2D perovskite seed crystals for 2D-3D tin-based perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(3): 2413281.
- [51] FENG G T, LOI H L, WANG T Y, *et al.* A-site engineering with thiophene-based ammonium for high-efficiency 2D/3D tin halide perovskite solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(1): e202413584.
- [52] CHEN Y L, WANG K, CHEN W, *et al.* Defects mitigation and charge transport promotion *via* a multifunctional Lewis base for efficient 2D/3D tin perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2025, 15(22): 2406024.
- [53] CHEN G, GAN Y L, WANG S H, *et al.* Dicyandiamide-driven tailoring of the *n*-value distribution and interface dynamics for high-performance ACI 2D perovskite solar cells [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2025, 17(1): 305.
- [54] BAISHYA H, ADHIKARI RDAS, PATEL M J, *et al.* Synergistic modulation of buried interface and 2D-3D assisted growth of bulk *via* surface-functionalized layer enables >85% fill factor in inverted perovskite solar cells [J]. *Small*, 2025, 21(39): e07345.
- [55] XIONG S B, ZANG X X, WU H B, *et al.* Double-side improved charge extraction *via* 2D perovskite for efficient inverted perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2025, 134: 110538.
- [56] YUN Y K, CHANG Q, YAN J J, *et al.* Dimensional engineering of interlayer for efficient large-area perovskite solar cells with high stability under ISOS-L-3 aging test [J]. *Sci. Adv.*, 2025, 11(3): eadp3112.
- [57] DU Y C, TIAN Q W, WANG S Q, *et al.* Manipulating the formation of 2D/3D heterostructure in stable high-performance printable CsPbI₃ perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(5): 2206451.
- [58] ZHOU J, WEN T Y, SUN J L, *et al.* Phase-stable wide-bandgap perovskites with 2D/3D structure for all-perovskite tandem solar cells [J]. *ACS Energy Lett.*, 2024, 9(5): 1984-1992.
- [59] WANG J R, BI L Y, HUANG X F, *et al.* Bilayer interface engineering through 2D/3D perovskite and surface dipole for inverted perovskite solar modules [J]. *eScience*, 2024, 4(6): 100308.
- [60] PENG S H, MIAO Z P, LIANG Y C, *et al.* Governing the dispersion of quasi-2D perovskite phases toward efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Matter*, 2024, 7(10): 3500-3517.
- [61] KODALLE T, BYRANVAND M M, GOUDREAU M, *et al.* An integrated deposition and passivation strategy for controlled crystallization of 2D/3D halide perovskite films [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(24): 2309154.
- [62] KANG S Q, WANG Z Y, CHEN W J, *et al.* Boosting carrier transport in quasi-2D/3D perovskite heterojunction for high-performance perovskite/organic tandems [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(1): 2411027.
- [63] SUN J S, CHANDRASEKARAN N, LIU C, *et al.* Enhancement of 3D/2D perovskite solar cells using an F4TCNQ molecular additive [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(9): 8205-8215.

- [64] HUO X M, MARIOTTI S, LI Y Y, *et al.* Unraveling the relationship between the phenethylammonium-induced 2D phase on the perovskite surface and inverted wide bandgap perovskite solar cell performance [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2024, 17(22): 8658-8669.
- [65] NG C H, HAMADA K, KAPIL G, *et al.* Reducing trap density and carrier concentration by a Ge additive for an efficient quasi 2D/3D perovskite solar cell [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(6): 2962-2968.
- [66] 魏静, 王秋雯, 孙相成, 等. 准二维钙钛矿太阳能电池的研究进展 [J]. 中国光学, 2021, 14(1): 100-116.
WEI J, WANG Q W, SUN X Y, *et al.* Research progress of quasi-two-dimensional perovskite solar cells [J]. *Chin. Opt.*, 2021, 14(1): 100-116. (in Chinese)
- [67] 何睿夫, 周非凡, 屈军乐, 等. 金属有机框架材料在有机钙钛矿太阳能电池中的应用进展 [J]. 发光学报, 2021, 42(11): 1722-1738.
HE R F, ZHOU F F, QU J L, *et al.* Research progress of metal-organic frameworks in organic perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1722-1738. (in Chinese)
- [68] ZHU Z H, ZHU C, YANG L, *et al.* Room-temperature epitaxial welding of 3D and 2D perovskites [J]. *Nat. Mater.*, 2022, 21(9): 1042-1049.
- [69] SIDHIK S, METCALF I, LI W B, *et al.* Two-dimensional perovskite templates for durable, efficient formamidinium perovskite solar cells [J]. *Science*, 2024, 384(6701): 1227-1235.
- [70] 于超, 陈琛, 吴丹, 等. 喷墨打印钙钛矿光电器件的研究进展 [J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 158-175.
YU C, CHEN C, WU D, *et al.* Research progress of inkjet printed perovskite optoelectronic devices [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(1): 158-175. (in Chinese)
- [71] CHEN J, SU Z H, SONG B, *et al.* Surface template realizing oriented perovskites for highly efficient solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(15): 2417054.
- [72] WANG Y X, SHI Z J, WANG Y Y, *et al.* Highly oriented FAPbI₃ via 2D Ruddlesden Popper perovskite template growth [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2024, 14(31): 2401721.
- [73] YANG J X, WANG Z L, ZHAO X J, *et al.* Guiding vertical growth and improving the buried interface of Pb-Sn perovskite films with 2D perovskite seeds for efficient narrow-bandgap perovskite solar cells and tandems [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2025, 18(6): 2883-2894.
- [74] 陈捷达, 李东栋, 朱绪飞, 等. 柔性钙钛矿电池的机械稳定性提升策略 [J]. 光学精密工程, 2022, 30(19): 2332-2352.
CHEN J D, LI D D, ZHU X F, *et al.* Strategy of improving mechanical stability of flexible perovskite solar cells [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2022, 30(19): 2332-2352. (in Chinese)
- [75] ZHOU T, XU Z Y, WANG R, *et al.* Crystal growth regulation of 2D/3D perovskite films for solar cells with both high efficiency and stability [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(17): 2200705.
- [76] OUYANG B L, TIAN C C, SUN A X, *et al.* Robust 3D/2D heterojunction with oriented Dion-Jacobson layer for improved ion migration suppression in large-area inverted perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2025, 140: 111024.



周锦鹏(2000-),男,山西长治人,硕士研究生,2022年于太原工业学院获得学士学位,主要从事钙钛矿太阳能电池中界面修饰材料的设计和应用研究。
E-mail: 18035518220@163.com



郭鲲鹏(1983-),男,山西阳城人,博士,教授,硕士/博士生导师,2010年于中国科学院理化技术研究所获得博士学位,主要从事有机光电功能材料的设计和新型太阳能电池中的应用研究。
E-mail: guokunpeng@tyut.edu.cn



苗艳勤(1987-),男,山西临县人,博士,教授,博士生导师,2015年于太原理工大学获得博士学位,主要从事光电子器件及其应用研究。
E-mail: miaoyanqin@tyut.edu.cn