

文章编号: 1000-7032(2022)06-0817-16

非铅钙钛矿光伏材料与器件研究进展

赵雪帆¹, 朱云飞¹, 孟凡斌^{1*}, 马晓辉¹, 宋宏伟^{2*}, 陈 聪^{1*}

(1. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300130;

2. 吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 基于卤化铅的钙钛矿材料因其优良的光电性能和可溶液加工特性, 近年来受到光伏及光电领域研究人员的广泛关注。然而, 铅(Pb)基钙钛矿材料因其毒性和不稳定性使其无法在商业领域大规模普及应用。开发非铅钙钛矿光吸收材料能够有效降低其环境毒性, 是未来新一代光伏技术发展的主要趋势。本文综述了非铅钙钛矿光电材料目前的最新研究进展, 系统讨论了其晶体结构、理化性质、光伏特性及其场景应用。我们重点综述了结构类似于卤化铅钙钛矿的三维非铅钙钛矿化合物的研究进展, 同时还探讨了二维 Ruddlesden-Popper 相、低维缺陷相非铅钙钛矿化合物和非钙钛矿类化合物的研究进展。本文能够为获得安全、稳定、环境友好的新一代光电材料提供重要借鉴。

关键词: 无铅; 钙钛矿; 太阳能电池

中图分类号: O482.31; TM914.4 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220050

Progress of Lead-free Perovskite Photovoltaic Materials and Devices

ZHAO Xue-fan¹, ZHU Yun-fei¹, MENG Fan-bin^{1*}, MA Xiao-hui¹, SONG Hong-wei^{2*}, CHEN Cong^{1*}

(1. School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Authors, E-mail: mengfanbin620@163.com; songhw@jlu.edu.cn; chencong@hebut.edu.cn

Abstract: Lead halide based perovskites have received a lot of attention from researchers in photovoltaic and optoelectronic fields in recent years due to their excellent photovoltaic properties and solution processable characteristics. However, the toxicity and instability of lead(Pb)-based perovskite have prevented them from being used in commercial applications on a large scale. The development of lead-free perovskite light-absorbing materials can effectively reduce their environmental toxicity and is a major trend in the future development of next-generation photovoltaic technologies. Here, we review the latest research progress of lead-free perovskite photovoltaic materials and systematically discuss their crystal structures, physicochemical properties, photovoltaic characteristics and their scenario applications. We focus on reviewing the research progress of three-dimensional non-lead chalcogenide compounds with structures similar to lead halide octahedra, and also discuss the research progress of two-dimensional Ruddlesden-Popper phase, low-dimensional defective phase lead-free perovskite compounds and non-perovskite compounds. Hoping this paper can provide an important reference for obtaining safe, stable and environmentally friendly next-generation optoelectronic materials.

收稿日期: 2022-02-17; 修订日期: 2022-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(62004058); 河北省自然科学基金(F20202022)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (62004058); Natural Science Foundation of Hebei Province (F20202022)

Key words: lead-free; perovskite; solar cell

1 引 言

2009年,有机无机杂化铅(Pb)基钙钛矿第一次被引入光伏领域^[1]。短短十年内,钙钛矿组分、界面工程和器件结构的不断改进使得钙钛矿太阳能电池(PSCs)的功率转换效率(PCE)已达到25.8%^[2]。通过低成本印刷制备的柔性钙钛矿太阳能电池(F-PSCs)兼具轻便、可弯曲等方面的优势^[3]。一般来说,优越的太阳能光伏材料可以通过以下四个标准来筛选:(1)良好的热力学稳定性(正分解焓);(2)高光吸收率(禁带位于0.8~2.0 eV);(3)有利于双极性载流子传导和提取的电子和空穴(有效质量均小于 $1.0 m_0$);(4)小激子结合能(<100 meV)。Pb基钙钛矿具有一系列优良的光电性能如可调的直接带隙、高载流子迁移率、长载流子扩散长度、非常低的激子结合能和长光生载流子寿命等。另外,其光吸收特性尤其令人瞩目。厚度为 10^{-5} cm的Pb基钙钛矿薄膜在红光区内的吸收系数比已知最好的光伏吸收体GaAs还要高一个数量级。Pb基钙钛矿还具有缺陷容忍度高的优势^[4]。但由于Pb的环境毒性和水溶性问题,人们对其器件的大规模商业应用产生担忧。Pb与人体中的酶、蛋白质和细胞膜中的磷酸基团强结合后会对血液、肾脏和神经系统健康造成严重影响^[5-6]。并且值得一提的是,Li等进行一系列测试后发现卤化铅钙钛矿比其他的Pb化合物对自然界中植物的危害程度更大^[7]。因此,寻找Pb的合适替代品以获得高效的低毒金属卤化物钙钛矿光电材料这一研究思路获得了研究人员的关注^[8]。

研究者已经探索利用一系列低毒金属部分或

完全取代Pb作为钙钛矿中的金属阳离子,如锡(Sn)、锗(Ge)、铜(Cu)、铋(Bi)和锑(Sb)^[9]。研究人员首先重点研究了电子结构、离子半径都与 Pb^{2+} 相似的 Sn^{2+} ,已将Sn基PSCs的PCE改进至10%以上^[10-11]。但是,在实际应用中对太阳能电池吸收层材料的基本要求是其在光照、水分、空气或高温条件下保持稳定。 Sn^{2+} 在环境条件下会自发氧化为 Sn^{4+} 产生自缺陷,阻碍了Sn基钙钛矿的发展^[12]。此外,Sn基钙钛矿分解后产生 SnI_2 ,其毒性可能与 PbI_2 一样大^[6]。Ge也被认为是Pb的合适替代品。但由于 Ge^{2+} 离子半径小,前驱体在极性溶剂中的溶解度低,导致Ge基钙钛矿的禁带较宽,薄膜形态难以控制,太阳能电池器件性能不好,器件效率低。此外, Ge^{2+} 也会转变为更稳定的离子态 Ge^{4+} ,降低了Ge基钙钛矿的稳定性^[13]。 Cu^{2+} 虽处于稳定的氧化态,但其离子半径小,难以结晶为理想钙钛矿结构,这导致Cu基钙钛矿层本征电导率和吸收系数低^[14]。本综述将非铅化合物分为不同维度的类钙钛矿结构和非钙钛矿结构,讨论了其光电性能的优缺点以及应用于器件所取得的一系列进展。

2 三维钙钛矿类化合物

典型三维钙钛矿的结构式为 $A'B''X_3$ 。自然界中也存在A位和/或B位离子有序结构的有序型($A'_{1-x}A''_x$)($B'_{1-y}B''_y$) X_3 ,如 $Ba_4(NaSb_3)O_{12}$;阴离子亏损型($A_nB_nX_{3n-1}$),如 $Sr_2Fe_2O_5$;富阴离子型($A_nB_nX_{3n+2}$),如 $Sr_4Ta_4O_{14}$ 。 ABX_3 理想结构为等轴晶系,空间群为 $Pm3m$,其中 $[BX_6]$ 八面体在三维空间内共角连接形成框架(图1(a))。

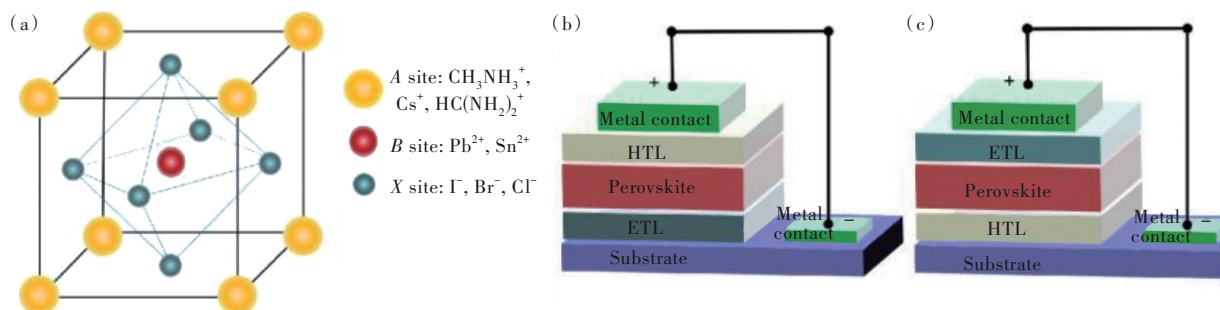


图1 (a)三维钙钛矿的一般结构;(b)常规 n-i-p 器件原理图;(c)倒置 p-i-n 器件原理图。

Fig.1 (a) General structure of three-dimensional perovskite. (b) Schematic diagram of n-i-p devices. (c) Schematic diagram of inverted p-i-n device.

研究者提出可以通过容忍因子(Tolerance factor)(公式(1))定量评估钙钛矿结构稳定性或者分析相转变:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

其中 r_A 、 r_B 、 r_X 分别代表A位、B位和X位的离子半径。研究表明,Goldschmidt容忍因子 t 值(公式(1))在0.78~1.05的钙钛矿结构通常较为稳定。 t 值处于0.9~1.0之间时形成立方结构^[15]; t 降低到0.8~0.89之间时,钙钛矿畸变为正交、四方或菱形结构^[16];当 $t < 0.8$ 或 > 1 时,因A位阳离子尺寸不同,从而形成钛铁矿、六方结构等非钙钛矿结构^[17-18]。为了取代Pb的同时保留钙钛矿晶体结构,离子尺寸合适的、可备选的二价金属阳离子有 Sn^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Pd^{2+} 和 Eu^{2+} 等。但目前大多数对非铅钙钛矿材料的研究是以Sn和Ge为基础的,且取得了一系列进展。

PSCs的电池结构主要可以分为三类:平面异

质结构、介孔结构和介孔-平面异质结杂化结构。其中平面异质结结构相对简单。虽然钙钛矿膜的形貌质量无法控制,但其PSCs开路电压(V_{oc})比介孔结构的器件要高,效率提升的空间大。根据不同的钙钛矿层基底,平面异质结结构又分正置n-i-p和倒置p-i-n结构(图1(b)、(c))。倒置结构能够在一定程度上抑制迟滞问题,但目前整体效率却相对较低^[19]。

2.1 Sn基钙钛矿($\text{ASn}^{\text{II}}\text{X}_3$)

Sn被认为是Pb的一种良好替代品,它已经在体相和薄膜太阳能电池中得到广泛的应用。卤化Sn钙钛矿的晶体结构与Pb基体系类似,它的直接带隙约为1.2~1.4 eV,室温下激子结合能低于25 meV,载流子扩散长度超过500 nm。这些特性十分有利于其在光电领域的应用。考虑到有机A位阳离子容易受热退化,Chen等首次制备了纯无机 CsSnI_3 钙钛矿并将其用于结构为氧化铟锡/ CsSnI_3 /Au/Ti层的肖特基太阳能电池(图2(a)、(b)),其PSCs实测PCE为0.9%^[20]。后经研究人员对电池

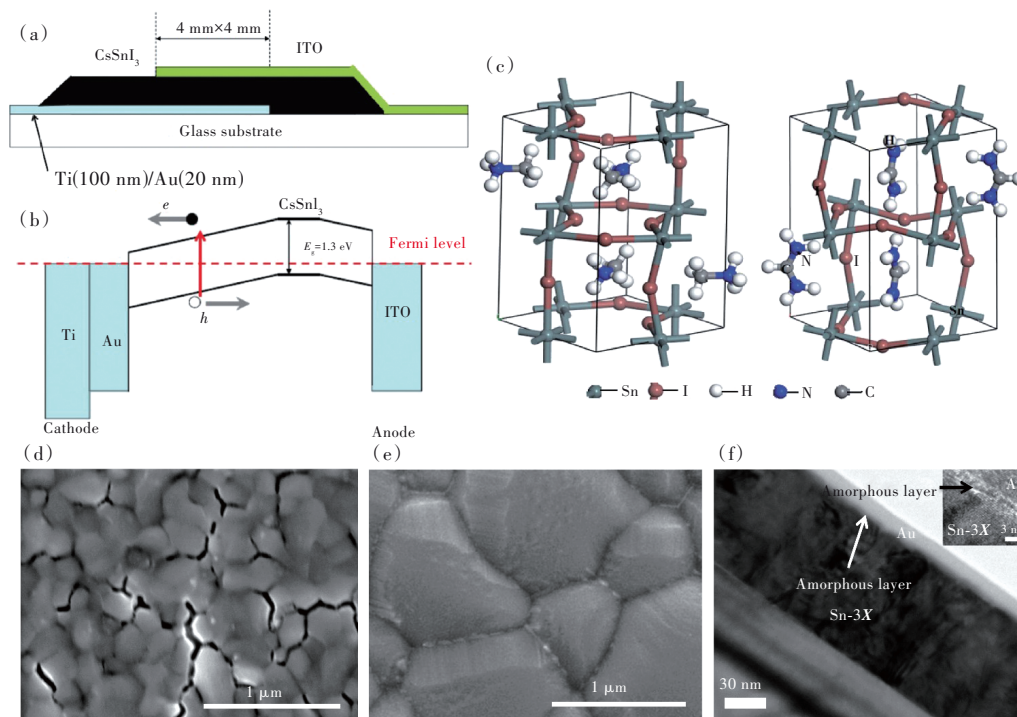


图2 (a)~(b) CsSnI_3 基肖特基太阳能电池结构和能带图^[20];(c) MASnI_3 和 FASnI_3 的优化稳定几何模型(棕球代表元素I,深灰球代表元素Sn,灰球代表元素C,蓝球代表元素N,白球代表元素H)^[22];(d)~(e) CsFASnI_3 和掺入10% SnF_2 -20% SnCl_2 的 CsFASnI_3 薄膜的SEM图^[32];(f)用聚焦离子束技术制备的掺入10% SnF_2 -20% SnCl_2 的 CsFASnI_3 薄膜样品的TEM和HRTEM图像^[32]。

Fig.2 A schematic layer structure (a) and band diagram (b) of the Schottky solar cell based on CsSnI_3 ^[20]. (c) Optimized stable geometries of MASnI_3 , FASnI_3 (brown: I, dark gray: Sn, gray: C, blue: N, white: H)^[22]. (d)~(e) SEM images of CsFASnI_3 and CsFASnI_3 with 10% SnF_2 -20% SnCl_2 ^[32]. (f) TEM and HRTEM (inset) images of CsFASnI_3 with 10% SnF_2 -20% SnCl_2 film sample fabricated by focused ion beam technique^[32].

结构的不断优化, CsSnI₃基器件 PCE 提高。Lin 等通过优选电子传输层(ETL)的种类和层厚度得到结构为 TiO₂/CsSnI₃/Spiro-OMeTAD 的最优 PSCs, 其 PCE 为 20.2%^[21]。Peng 等选用甲脒阳离子(FA⁺)和甲胺阳离子(MA⁺)制备出 FASnI₃和 MASnI₃钙钛矿, 并用密度泛函理论进行了一系列计算后得出 FA⁺与结构中无机骨架的相互作用更强。这一点可以归因于 FASnI₃和 MASnI₃不同的晶体结构(图 2(c))。FASnI₃基 PSCs 的效率为 5.51%, 高于 MASnI₃基 PSCs(3.31%)。且 FA 和 H₂O 之间会形成更强的氢键, 因此 FASnI₃中 Sn²⁺氧化程度比 MASnI₃低, 器件稳定性好^[22]。有机阳离子 FA⁺和 MA⁺在 Sn 基钙钛矿的缺陷特性中作用不同, FA⁺的离子尺寸更大, FASnI₃中 Sn 空位的形成能更高。通过改变 Sn 基钙钛矿的生长条件, 可以将 FASnI₃调节为本征半导体^[23]。Sn 基钙钛矿对氧和水敏感。当样品暴露于空气中时, Sn²⁺会氧化为 Sn⁴⁺产生自掺杂现象, 从而影响 Sn 基钙钛矿结构^[24]。受不同单价阳离子和气氛的影响, Sn 基钙钛矿可能畸变为立方零维相 A₂Sn^{IV}X₆。例如, MASnI₃薄膜在空气中完全转化为零维相 MA₂SnI₆且该过程不可逆, 同时还会产生更高的电阻率^[12,25]。因此, Wang 等将盐酸苯肼(PHCl)加入 FASnI₃中, 由于还原性的胍基和疏水性的苯基降低了 Sn⁴⁺含量, 使自掺杂缺陷减少, PSCs 实现了 11.4%的 PCE, 未封装条件下置于手套箱中 110 d 后效率几乎不变, 表现出了良好的重现性和稳定性^[26]。向 Sn 基钙钛矿吸收层中添加锡卤化物也可以抑制 Sn⁴⁺形成, 增加短路电流(J_{sc})和 V_{oc} , 提高稳定性。且添加 SnCl₂的 PSCs 的 PCE 比添加 SnI₂的 PSCs 高 60%~70%, 比不添加锡卤化物的 PSCs 高四倍^[27]。

Yu 等在 FASnI₃前驱体溶液用 FPEABr 替代 FAI 引入二维相, 将薄膜进行扫描电镜(SEM)测试观察后发现二维相位于三维晶粒的表面和晶界^[28]。这种混合相薄膜中 Sn²⁺的氧化被抑制, 并且缺陷态密度降低, 太阳能电池器件 PCE 提高到 14.81%^[28]。开发新型 Sn 基 PSCs 结构例如以 IC-BA 作为 ETL 有效提升了器件开路电压, 获得了 12.4%的认证 PCE^[29]。当 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为前驱体唯一溶剂时, 铅基钙钛矿膜中存在针状结构的 PbI₂^[30]。而前驱体中加入配位能力更强的 DMSO 使得 Pb 基钙钛矿均匀结晶, 器件

PCE 不断提高。科研人员由此受到启发, 由 DMF/DMSO 共同制备 Sn 基钙钛矿前驱体得到 SnI₂·(DMSO)_x配合物。这种方法调节了卤化锡钙钛矿的生长, 避免了 SnI₂偏析, 使薄膜针孔更少, 定向更均匀, 应用于器件获得认证 PCE 为 14.6%^[31]。Liu 等利用双添加剂方法掺入 10%SnF₂-20%Sn-Cl₂, 在钙钛矿表面生成的无机非晶层对 CsFASnI₃起到了保护作用, 改善薄膜质量的同时器件 PCE 提高到了 10.4%(图 2(d)~(f))^[32]。

混合 Sn-Pb 基钙钛矿也降低了 PSCs 的毒性, 为目前叠层 PSCs 追求高效率 and 稳定性提供了思路。在混合阳离子前驱体溶液中利用 4-三氟甲基苯基铵(CF₃-PA)调控载流子扩散长度, 单结太阳能电池和叠层结构电池的 PCE 分别提高到了 22.2%和 26.4%。且封装条件下叠层 PSCs 在 600 min 后仍能保持 90%以上的初始性能^[33]。

另外, 用 Sn 替代 Pb 来降低钙钛矿毒性的研究思路还有待考量。有研究发现, 将斑马鱼胚胎分别置于添加 SnI₂以及 PbI₂的环境中进行培养, SnI₂环境中的胚胎死亡率更高。经进一步研究发现, 导致胚胎的死亡及畸形原因不是 Sn 的重金属毒性, 而是由于 SnI₂在水中释放了较多的 HI 导致水质 pH 值降低, 酸碱度失衡^[6]。

2.2 Ge 基钙钛矿(AGe^{II}X₃)

Ge 的毒性小, 可以作为 Pb 的替代物。AGeI₃(A=Cs⁺, MA⁺, FA⁺)可以结晶为三角畸变钙钛矿结构, 带隙范围为 1.6~2.2 eV^[34]。Ge 与 Pb 同处第 IV 主族, 且 Ge²⁺具有更强的电负性、更小的离子半径(73 pm), 再加上惰性电子对效应, 导致 Ge 与 Sn 和 Pb 相比氧化不稳定性加剧^[35]。因此对 Ge 基钙钛矿的大多数研究都是理论性的。Sun 等采用 GGA-PBE、PBE-SOC 等密度泛函理论方法, 研究得到 MAGEI₃具有类似于 MAPbI₃的带隙和优良的光学特性^[36]。Ming 等计算了 CsGeI₃的介电和缺陷特性, 发现贫 Ge 条件下生长的 CsGeI₃的空穴密度高, 应用于 PSCs 可能因金属导电性导致电池短路; 富 Ge 条件下生长出的半导体 CsGeI₃可用作太阳能电池吸收层, 但其中的碘空位是深电子陷阱和非辐射复合中心, 这导致 PSCs 的 V_{oc} 低, 性能低下。另一方面, CsGeI₃空穴有效质量小、无深能级陷阱, 与染料分子和 CH₃NH₃PbI₃等吸收层材料具有良好的能带偏移, 有潜力作为新的空穴传输材料应用于太阳能电池^[36]。

选择合适的空穴传输材料(HTM)是提高Ge基PSCs器件性能、改善钙钛矿的空穴提取和传输的有效策略。Hima等利用SCAPS软件对MAGeI₃基PSCs进行数值模拟后发现CuSbS₂作为HTM的太阳能电池器件效率达到23.58%^[37]。研究人员通过成分工程改善Ge基PSCs也可以提高效率, MAgE_{1.7}Br_{0.3}基平面PSCs的器件效率达到0.57%,但稳定性仍然不好,仅在制备几小时内性能就降至初始效率的三分之一。这在未来对于Ge基PSCs的研究仍是棘手问题^[38]。

2.3 双钙钛矿(A₂B^IB^{III}X₆)

钙钛矿中的二价金属离子B^{II}可同时被单价和三价阳离子或四价阳离子和空位取代,形成双钙钛矿,其通式为A₂B^IB^{III}X₆或A₂B^{IV}X₆。绝大多数

双钙钛矿的金属离子为主族元素,因为过渡族金属具有多种氧化态且d、f轨道不满,容易引入高浓度的缺陷态^[39-40]。研究者根据稳定性和光电特性,预测出最适合太阳能电池应用的双钙钛矿材料为Cs₂InSbCl₆和Cs₂InBiCl₆。二者的直接带隙分别为1.02 eV和0.91 eV,电子和空穴的有效质量较小,并且电子结构和光电特性与MAPbI₃类似,有望获得较高PCE^[41]。然而,In⁺自发氧化为In³⁺导致其热力学稳定性不好^[42];而直接应用于氧化稳定态的In³⁺形成的Cs₂AgInCl₆和Cs₂AgInBr₆钙钛矿为直接带隙跃迁,但带隙较宽,在光照条件下稳定性不好,不适合应用于光伏。

Cs₂AgBiBr₆是少数可用于光伏应用的卤化物双钙钛矿,其间接带隙为1.95 eV(图3(a)),具有

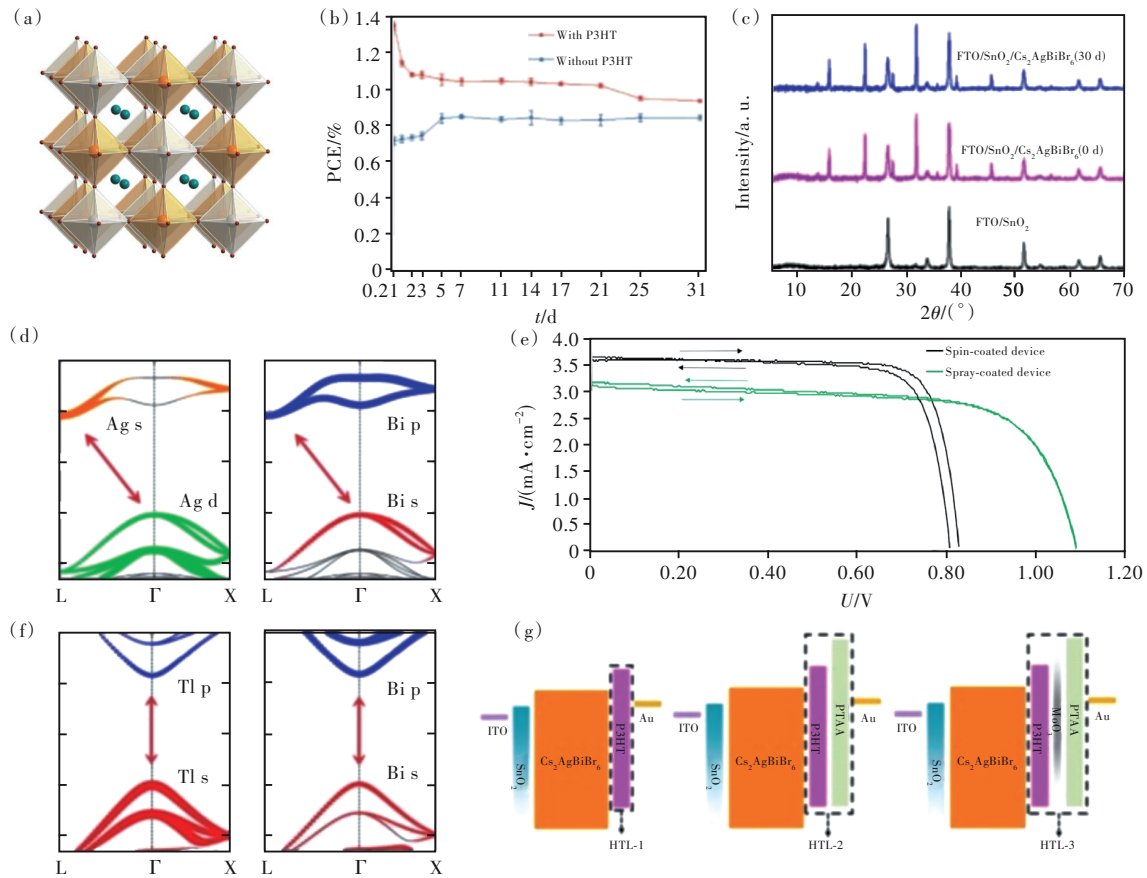


图3 (a)双钙钛矿Cs₂AgBiBr₆的结构示意图,橙色、灰色、绿色和棕色球体分别代表Bi、Ag、Cs和Br原子^[44]; (b)未封装条件下有P3HT空穴传输层以及无空穴传输层Cs₂AgBiBr₆PSCs的稳定性^[45]; (c)室温条件下Cs₂AgBiBr₆薄膜的XRD谱图^[45]; (d)Cs₂AgBiBr₆能带结构^[47]; (e)旋涂(黑色)和喷涂(绿色)Cs₂AgBiBr₆薄膜太阳能电池的J-V曲线^[46]; (f)(MA)₂TlBiBr₆能带结构^[47]; (g)不同空穴传输层Cs₂AgBiBr₆PSCs的能级结构示意图^[48]。

Fig.3 (a)X-ray structure of the ordered double perovskite Cs₂AgBiBr₆. Orange, gray, turquoise, and brown spheres represent Bi, Ag, Cs and Br atoms, respectively^[44]. (b)Stability of Cs₂AgBiBr₆ perovskite solar cells without encapsulation^[45]. (c)XRD pattern of Cs₂AgBiBr₆ film^[45]. (d)Band structures of Cs₂AgBiBr₆^[47]. (e)J-V curves of champion spin-coated(black) and spray-coated(green) Cs₂AgBiBr₆-based solar cells^[46]. (f)Band structures of (MA)₂TlBiBr₆^[47]. (g)The schematic energy level structures of the PSCs with different HTMs^[48].

更好的抗热和防潮稳定性,颇受研究人员关注^[43-44]。Slavney等发现 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 具有许多类似于Pb基钙钛矿的理想特性,例如 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶和粉末的PL衰减曲线证明其具有高缺陷容限,并且AgBr的溶解度比 PbI_2 低 10^4 倍,大大降低了污染风险^[44]。合成 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的挑战较大,Wu等用低压辅助溶液法制备了高质量的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜,并将其作为HTL为P3HT和无HTL两种平面异质结PSCs的吸收层材料。将P3HT作为空穴传输层的PSCs最佳PCE为1.44%,高于无HTM PSCs的0.86%。由于P3HT会在环境条件下分解,使得PSCs稳定性较无HTM PSCs差(图3(b))。但 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的XRD图谱显示其在环境条件下30 d没有分解的迹象(图3(c))^[45]。Daem等报道了用喷涂工艺沉积出的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜并将其应用于器件,获得 V_{oc} 为1.09 V,器件PCE也提高到了2.3%(图3(e))^[46]。研究发现,用不同的B位阳离子取代双钙钛矿中的 Ag^+ 也能够改善电池的性能。例如,铊(Tl)掺杂使 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 变为直接跃迁并减小带隙值(图3(d)、(f)),但Tl是毒性最大的重金属之一,难以商业化应用^[47]。在 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ PSCs中使用P3HT/ MoO_3 /PTAA构建能级梯度优化HTL后(图3(g)),PSCs的 J_{sc} 提升至2.08 mA/cm^2 ,PCE提高到1.94%^[48]。Yang等利用等静压方法将 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶粉末压制成尺寸可调的晶圆,再将 BiOBr 外延生长到 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 晶圆上进行钝化消除晶界缺陷,最终制备了无毒、大面积、高性能的X射线探测器^[49]。

3 低维 Ruddlesden-Popper相非铅钙钛矿化合物

Ruddlesden-Popper(R-P)化合物通常用分子式 $A_2M^nX_4$ 表示,其原型是 K_2NiF_4 。R-P相中共顶金属卤化物八面体在二维上相互连接,层间被大型有机一价阳离子隔开。连接层间的作用力由弱范德华力和氢键共同提供,对其二者协同作用的研究有望提高二维R-P相PSCs的稳定性和PCE^[52]。可通过调整化学计量数来控制每层内所含的钙钛矿层数 n 。通过研究发现,Sn、Ge和Cu基R-P相化合物具有很大发展前景。

3.1 Sn基或Ge基Ruddlesden-Popper相($A_2(\text{Ge}^{\text{II}}, \text{Sn}^{\text{II}})\text{I}_4$)

Sn或Ge常与较大的有机阳离子BA或PEA

形成R-P相。将较小的有机阳离子用于二维Sn基或Ge基R-P相中能增加钙钛矿层数,同时降低激子结合能。并且R-P相热力学稳定性比三维钙钛矿强得多,在200 °C以上都能表现出较好的热稳定性^[51-52]。 $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n=3,4$)的带隙分别为1.5 eV和1.42 eV,PSCs获得了2.5%的PCE。未封装条件下PSCs的湿度稳定性高,一个月后PCE仅下降了10%^[53]。Xu等将5-氨基钒酸(5-AVA^+)作为有机间隔阳离子,添加适量氯化铵(NH_4Cl)后制备出垂直取向的 $\text{AVA}_2\text{FA}_4\text{Sn}_3\text{I}_6$ 薄膜,器件PCE达到8.71%^[54]。Ge基R-P相 $(\text{BA})_2\text{GeI}_4$ 和 $(\text{PEA})_2\text{GeI}_4$ 结晶为单层钙钛矿薄片^[52]。 $(\text{PEA})_2\text{GeI}_4$ 直接带隙为2.12 eV,具有高光致发光特性,对串联电池和包括LED、激光器在内的光电子应用都极为有利^[55]。

3.2 Cu基 Ruddlesden-Popper相($A_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{I}_4$)

Cu^{2+} 半径小,共顶 CuX_6 八面体层状结构通过铵基与卤化物之间的氢键以及有机部分的范德华力来连接^[56-57]。 Cu^{2+} 化合物的直接带隙在1.80~2.48 eV之间,但其吸收系数、电导率低,载流子有效质量高,限制了光伏应用^[14,58]。

$\text{MA}_2\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{3.5}$ 带隙较窄,且由于溴化物的存在, Cu^{2+} 部分还原为 Cu^{+} ^[59]。Cu基的纯溴化物Ruddlesden-Popper相 $\text{PMA}_2\text{CuBr}_4$ 更加稳定,在相对湿度60%的空气中可以保持稳定7 d,器件PCE为0.2%^[60]。氯会提高化合物的光电性能。纯氯化物 MA_2CuCl_4 薄膜形态不如混合氯-溴相薄膜好,但是 MA_2CuCl_4 吸收层制备的PSCs的PCE更高,为2.41%^[61]。

3.3 其他过渡金属基 Ruddlesden-Popper相($A_2M^{\text{II}}\text{I}_4$)

与Cu类似, Fe^{2+} 的小离子半径(78 pm)在空间上阻碍了三维钙钛矿结构的形成。 MA_2FeX_4 为片层状Ruddlesden-Popper相,但 $(\text{PEA})_2\text{FeCl}_4$ 由于苯环p轨道堆积和金属卤素层扭曲,导致了非二维结构^[59]。绝大多数Fe化合物都存在磁性, $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ 和 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$ 具有反铁磁性,这些磁学特性为其应用于存储器提供了可能^[62]。 MAPdCl_3 中 Pd^{2+} 的离子半径合适且Goldschmidt容忍因子 $t=0.95$,因此结晶为三维钙钛矿结构^[63]。但 MA_2PdCl_4 为二维Ruddlesden-Popper相,其直接带隙为2.22 eV^[63]。

3.4 双 Ruddlesden-Popper 相 ($B_2M^I M^III X_8$)

与三维钙钛矿结构类似, 两个面同时进行取代可能形成双 Ruddlesden-Popper 相。长有机阳离子 BA^+ 形成的双 Ruddlesden-Popper 相 $(BA)_4AgBiBr_8$ 的直接带隙为 2.77 eV。但带隙会随生长过程中的压力改变而变化, 压力增加, $Bi-Br-Ag$ 键角变小, $Bi-Br$ 、 $Ag-Br$ 键长变短^[64-65]。掺杂 Cs 后形成的 $(BA)_2CsAgBiBr_7$ 也是双 Ruddlesden-Popper 相, 带隙降至 2.4 eV^[65]。用碘取代溴, 1,4-环己烷二铵取代 BA , 获得的化合物 $(C_6H_{16}N_{22}AgBiI_8 \cdot H_2O)$ 和 $(C_6H_{16}N_2)_2CuBiI_8 \cdot 0.5H_2O$ 的带隙值分别为 1.93 eV

和 1.68 eV^[65]。使用烷基二铵作为阳离子的金基双 Ruddlesden-Popper 相带隙更窄, $NH_3(CH_2)_7NH_3]_2-Au^+Au^{3+}I_6(I_{3/2})$ 和 $[NH_3(CH_2)_8NH_3]_2Au^+Au^{3+}I_6(I_3)_2$ 的带隙值分别为 0.95 eV 和 1.14 eV^[66]。

4 二维和低维类钙钛矿缺陷结构

三维钙钛矿中心金属阳离子 (例如 VA 族三价金属阳离子 Bi^{3+} 和 Sb^{3+}) 缺失产生的空隙也会导致金属卤化物八面体层之间的分离, 形成低维钙钛矿缺陷结构 (图 4(a))^[67]。这类低维结构具有与 Pb 基钙钛矿类似的电子结构和优异的热力学稳定性, 从而引起了研究人员的关注。

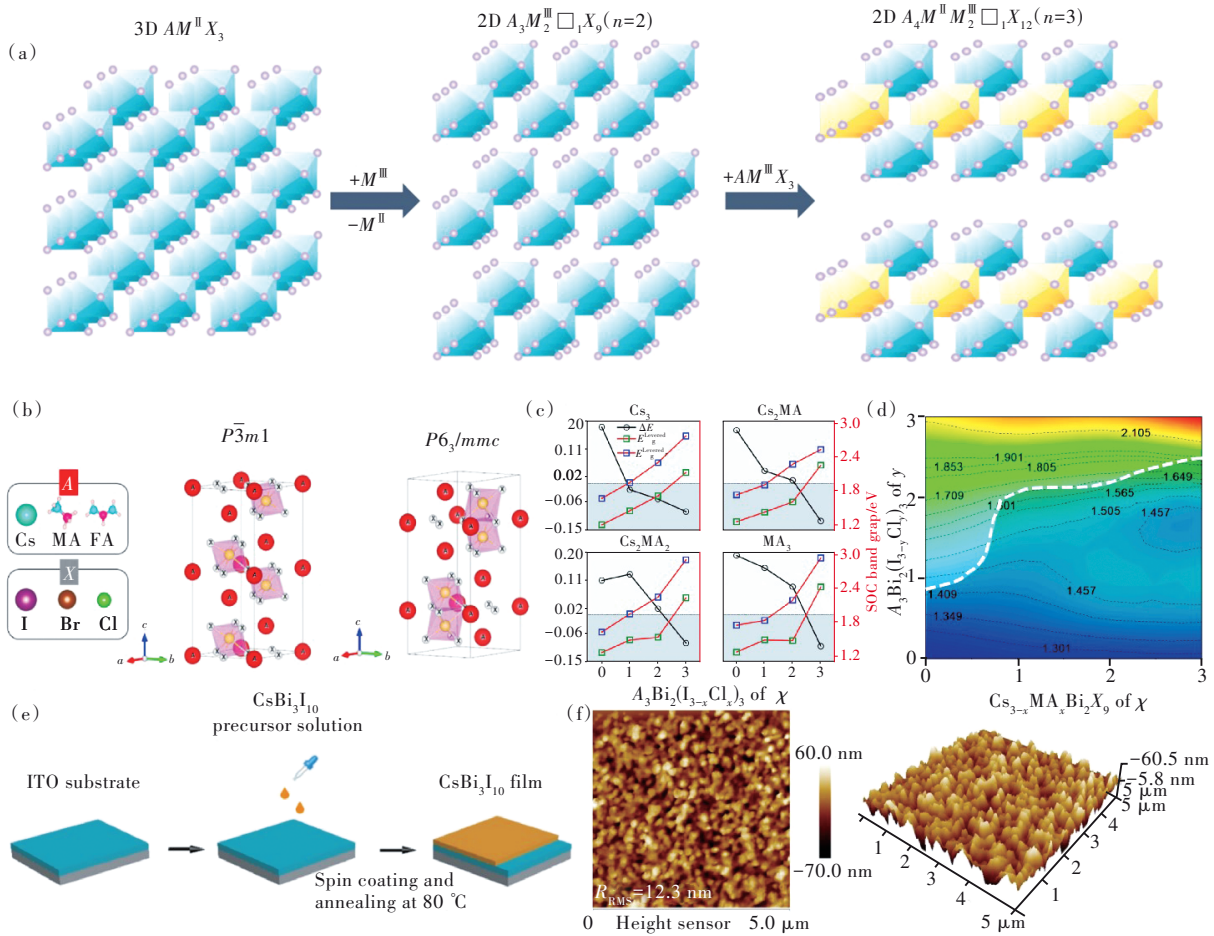


图 4 (a) 三维钙钛矿 (左) 二维类钙钛矿 (中) 和双钙钛矿缺陷结构 (右) 示意图^[67]; (b) 钙钛矿 $Cs_3Bi_2I_9$ 二维和零维的晶格结构示意图^[69]; (c) 基于 Cs_3 、 Cs_2MA 、 $CsMA_2$ 和 MA_3 的 I 和 Cl 混合的 $A_3Bi_2X_9$ ($A=Cs, MA, FA; X=I, Br, Cl$) 计算带隙^[69]; (d) $A_3Bi_2X_9$ ($A=Cs, MA, FA; X=I, Br, Cl$) 带隙随相位变化的等值线图, 白色虚线为 $\Delta E_f=0$ 线^[69]; (e) $CsBi_3I_{10}$ 膜的制造过程示意图^[72]; (f) $CsBi_3I_{10}$ 薄膜的表面二维、三维 AFM 图像^[72]。

Fig.4 (a) Schematic illustration of 2D perovskite-like (middle) and double perovskite-like (right) defect structures derived from the 3D perovskite^[72]. (b) The calculate band gap of $A_3Bi_2X_9$ based on the mixture of I and Cl of Cs_3 , Cs_2MA , $CsMA_2$ and MA_3 ($A=Cs, MA, FA; X=I, Br, Cl$)^[68]. (c) Contour map of the band gap changes of 2D phases with the phase competition. $\Delta E_f=0$ is indicated by the white dotted line^[68]. (d) Schematic diagram of 2D and 0D dimensional lattice structure of perovskite $Cs_3Bi_2I_9$ ^[69]. (e) Schematic illustration of the fabrication process of the perovskite $CsBi_3I_{10}$ film^[72]. (f) 2D/3D AFM images of the surface topology of the as-prepared $CsBi_3I_{10}$ thin film^[72].

4.1 Bi基二维钙钛矿缺陷结构($A_3Bi_2X_9$)

三价阳离子 Bi^{3+} 作为 M 离子形成的 $A_3Bi_2X_9$ 存在两种不同的相,分别是由层状共角八面体组成的二维相和由共面八面体组成的零维二聚体相。二者带隙上的区别在于二维材料为直接带隙,而零维化合物为间接带隙。从热力学上看,当 A 位阳离子或 X 位阴离子半径较小时优先形成二维多晶型物。例如,钾(K^+)、铷(Rb^+)或氨(NH_4^+)通常形成碘化铋基二维钙钛矿缺陷相^[65]。Lehner 等报道了有机溶剂混合制备 $A_3Bi_2I_9$ ($A=K, Rb, Cs$) 薄膜的实验,经计算薄膜带隙约为 2 eV,温度稳定性好^[68]。Park 等通过 DFT 计算证明了 MA^+ 、 Cs^+ 混合作为 A 位阳离子, I^- 、 Cl^- 混合作为阴离子是提高 $A_3Bi_2X_9$ ($A=Cs, MA, FA; X=I, Br, Cl$) 二维相的稳定性和光学性质的有效途径(图 4(b))。在所选择的阴离子中, Cl^- 对维持相稳定的作用最大,但会引起带隙变宽。加入 MA^+ 会使带隙变窄,然而过量 MA^+ 又会对二维相稳定性不利。最终确定最佳条件为 $Cs_{3-x}MA_xBi_2I_{9-y}Cl_y$ ($x < 0.1, y > 0.3$) (图 4(c)、(d))^[69]。

另一种获得碘化铋基层状钙钛矿的方法是增加碘的比例, $CsBi_3I_{10}$ 为类似于 BiI_3 的层状结构,其直接带隙为 1.77 eV,吸收系数为 $1.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,有希望应用于光伏产品。但迄今为止,器件仅达到 1.05% 的效率;可喜的是器件在环境条件下储存 10 d 后仍保持较好的稳定性^[70]。此外, $CsBi_3I_{10}$ 非常适合用作红光探测器。Tong 等报道了一种新型 $CsBi_3I_{10}$ 红光探测器(RLPD)。光电研究表明,组装后的器件对红光照明具有较高的灵敏度、良好的再现性和光谱选择性。在波长为 650 nm 光照下,器件的响应度预计为 21.8 A/W。此外,该器件显示出小于 1 ms 的快速响应能力(上升时间:0.33 ms;下降时间:0.38 ms),外部量子效率较高($4.13 \times 10^3\%$)。在环境条件下储存 3 个月,设备仍具有非常好的稳定性^[71]。Xiong 等利用富 CsI 前驱体溶液,通过一种简单的抗溶剂辅助旋涂方法,制备出均匀、无针孔的 $CsBi_3I_{10}$ 薄膜(图 4(e)、(f))。该方法制备出的 $CsBi_3I_{10}$ 用于电阻开关存储器后具有较大的开/关比,同时数据保留时间长、耐久性好。表征显示存储器中电阻的变化是由于导电丝的断裂和形成导致的。器件在 60% 相对湿度环境中储存 2 个月后其薄膜的光学性能和表面形貌也没有明显变化^[72]。

4.2 Sb基二维钙钛矿缺陷结构($A_3Sb_2X_9$)

锑(Sb)的价层电子结构和电子态密度类似于卤化铅钙钛矿。尺寸较小的 Rb^+ 、 K^+ 或 NH_4^+ 作为 A 位阳离子时 $A_3Sb_2I_9$ 形成二维 Sb 基钙钛矿缺陷结构。Zuo 等计算出 $(NH_4)_3Sb_2I_9$ 的带隙为 2.77 eV。 $(NH_4)_3Sb_2I_9$ 应用于 HTM 为 PEDOT:PSS 的器件效率为 0.51%^[73]。 A 位阳离子尺寸较大的 $Cs_3Sb_2I_9$ 存在两种多晶型:零维二聚体相和二维层状相。零维二聚体相的间接带隙为 2.50 eV,二维结构带隙更窄且为直接带隙。如果用较小的阴离子如 Cl^- 取代 I^- ,则获得 $A_3Sb_2I_{9-x}Cl_x$ 二维结构。 $MA_3Sb_2I_{9-x}Cl_x$ 的理论直接带隙值范围在 1.8 ~ 2.2 eV^[72] 之间。电荷运输的各向异性、高激子结合能、大载流子有效质量和深能级陷阱导致了器件其 PCE 不高,光电流受到限制。Yang 等通过控制成核速率和尺寸转变过程,制备了无针孔低缺陷的二维层状 $MA_3Sb_2I_9Cl_2$ 薄膜,应用于器件其 PCE 为 3.34%。且设备在氮气和环境空气中都表现出非常好的稳定性,室内光照射 4 000 h 后仍能保留近 90% 的初始器件效率^[14]。Umar 等使用 HCl 辅助溶液法制备出层状 $Cs_3Sb_2I_9$ 钙钛矿, PSCs 显示出的最高器件 PCE 为 1.21%^[74]。

4.3 零维钙钛矿缺陷结构($A_2M^IVX_6$)

$A_2M^IVX_6$ 中的金属卤化物八面体被空隙相互隔开形成零维钙钛矿结构。Sn 基 Cs_2SnI_6 是目前研究较多的非铅零维结构。与三维钙钛矿 $CsSnI_3$ 相比, Cs_2SnI_6 中有一半的 Sn 原子是空缺的,在碘化锡框架中形成零维结构。剩余的 Sn 原子需要从二价态氧化为四价态,以保持电荷平衡。由于 Sn^{2+} 的不稳定性,空气环境中的 $B-\gamma-CsSnI_3$ 在室温下自发地转化为 Cs_2SnI_6 。 Cs_2SnI_6 的稳定性好且直接带隙为 1.27~1.62 eV,显示出光伏应用的良好前景^[75]。但 Cs_2SnI_6 几乎不溶于极性溶剂,影响了薄膜形态。通过气相沉积和固相反应两步法合成的 Cs_2SnI_6 薄膜作为无铅太阳能电池光吸收层(图 5(a)),功率转换效率仅约 1%^[76]。Lee 等利用静电喷涂工艺,提高了膜质量和结晶度,制备了一系列空气稳定的 $Cs_2SnI_{6-x}Br_x$ 膜(图 5(b))。随着 Br 含量的增加,薄膜的带隙显著增大,晶粒尺寸减小。采用 $x=2$ 的 $Cs_2SnI_{6-x}Br_x$ 薄膜作为吸收层的 PSCs 表现出的最高 PCE 为 2.1% (图 5(c))^[77]。

研究较多的 Bi 基零维化合物有 $MA_3Bi_2I_9$ 和

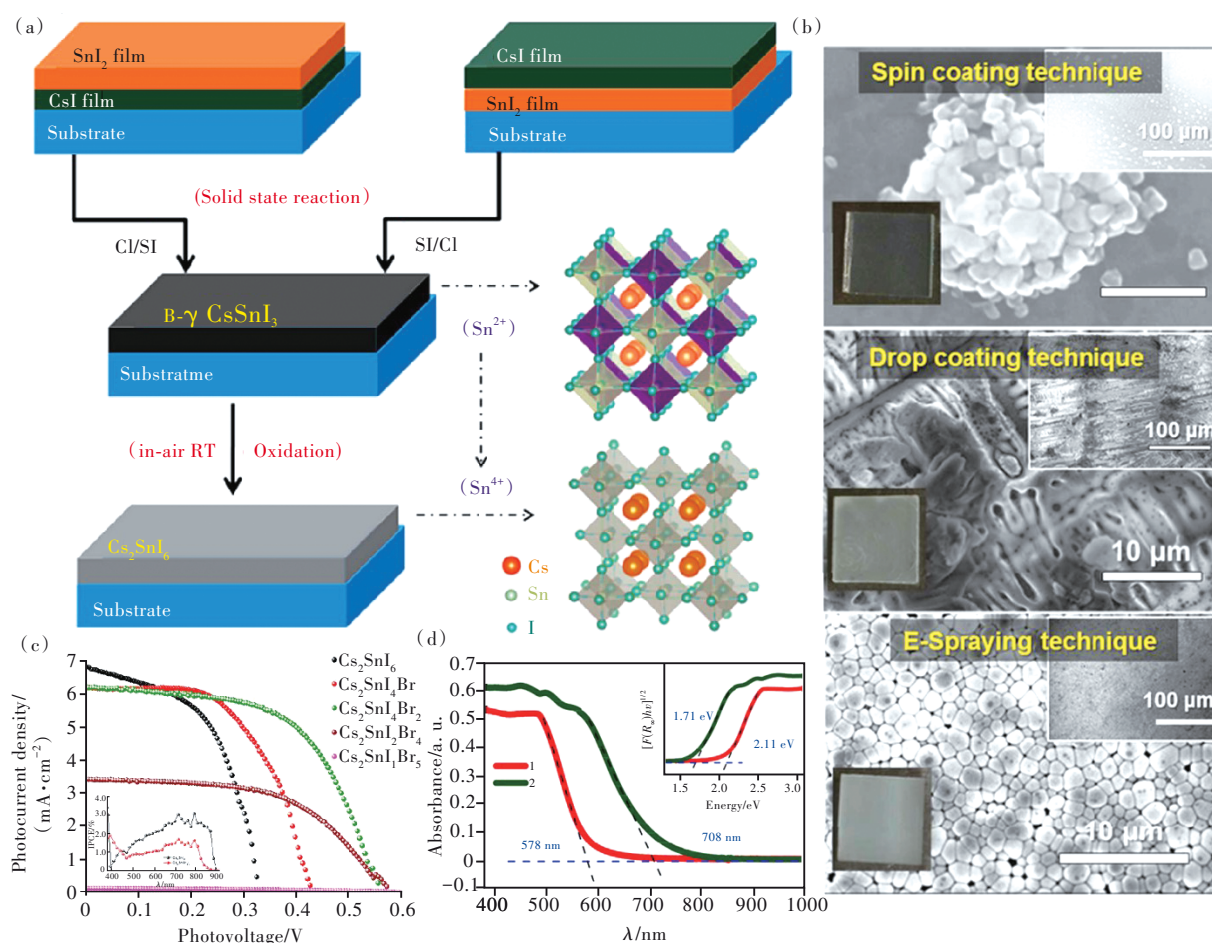


图5 (a)气态沉积和固态反应的两步沉积法生长 Cs_2SnI_6 薄膜示意图以及 CsSnI_3 和 Cs_2SnI_6 的晶体结构^[76]; (b)通过旋涂沉积、滴涂沉积和电子喷射沉积制备的 CsI 薄膜的 SEM 图像^[77]; (c)不同成分 $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ 基太阳能电池的 J - V 特性曲线(插入最佳器件效率图)^[77]; (d) $(\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O})_3\text{Sb}_4\text{I}_{18}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O})\text{Sb}_2\text{I}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的光吸收图, 插图为 Tauc 图推导出的带隙^[83]。

Fig.5 (a) Schematic illustration of the growth of Cs_2SnI_6 film from CsSnI_3 via a two-step deposition method based on solid state reaction^[76]. (b) SEM images of CsI films produced by different routes: spin coating deposition (1 500 r/min, 30 s), drop coating deposition and E-spray deposition^[77]. (c) J - V characteristic curves of $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ based solar cells with different components (insert optimal device efficiency diagram)^[77]. (d) Optical diffuse reflectance spectra for $(\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O})_3\text{Sb}_4\text{I}_{18}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O})\text{Sb}_2\text{I}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$. The inset shows their band gaps deduced from the Tauc plot^[83].

$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, 其带隙分别为 2.14 eV 和 2.0 eV^[78]。Bai 等利用溶解再结晶工艺制备出高质量超薄 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米片(图 6(e))并应用于不同 HTM 的 PSCs 中(图 6(f)), 器件 PCE 最高达到 3.2%^[79]。Jain 等通过蒸汽辅助溶液法将 BiI_3 介孔薄膜转化为 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 半导体薄膜并应用于介孔 TiO_2 衬底的 PSCs 中, PCE 最高达到 3.17% (图 6(g))。且 PSCs 的稳定性好, 60 d 后的 PCE 仅下降 0.1% (图 6(h))^[80]。

Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 都能形成零维钙钛矿结构。零维二聚体相 Sb 基化合物 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 分别具有 1.95 eV 和 2.0 eV 的间接带隙。前驱体溶液中

HI 的存在保证了零维结构含碘量, 并提高了薄膜覆盖率。HI 还使零维二聚体膜具有较大的晶粒尺寸, 这对电荷传输性能和表面陷阱状态有利。添加 30 $\mu\text{L}/\text{mL}$ HI 的 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 器件表现出优异的性能, 实现了 2.04% 的 PCE^[81]。纯 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 薄膜表面形貌差, Karunakara 等通过 AS 处理和疏水支架的协同作用, 在基底上营造出过饱和条件加速了异相成核。不仅改善了 Sb 基二聚体的表面形貌, 提高了结晶度; 并且 PSCs 取得了 2.77% 的 PCE^[82]。 $(\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O})_3\text{Sb}_4\text{I}_{18}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O})\text{Sb}_2\text{I}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ 以零维四核类钙钛矿结构存在, 间接带隙分别为 1.71 eV 和 2.11 eV (图 5(d))。前者产生光学响

应的区域更宽^[83]。零维混合金属卤化物钙钛矿($C_8H_{12}N$)₄Bi_{0.57}Sb_{0.43}Br₇·H₂O 结构中[SbBr₆]³⁻和[BiBr₆]³⁻八面体被大的有机 N,N-二甲基苯胺阳离子(C₈H₁₂N⁺)包围,晶体对光照和湿度稳定^[84]。

过渡金属作为 M 离子也可以形成零维钙钛矿缺陷结构 A₂M^{IV}X₆。Chen 等利用一种简单的低温蒸气法制备了高质量 Cs₂TiBr₆ 薄膜,其间接带隙值为 1.78 eV,载流子扩散长度超过 100 nm,应用于平面异质结 PSCs 中 PCE 高达 3.3%^[85]。Euvrard 等采用溶液合成法合成了 Cs₂TiBr₆ 粉末,但 Cs₂TiBr₆ 在环境大气中高度不稳定,限制了其光伏应用^[86]。Cs₂PdBr₆ 的直接带隙为 1.6 eV,同时具有

长寿命的光致发光以及出色的水稳定性,可能应用于光子传感器、发光二极管等光电子应用^[87]。

5 无铅 Rudorffites 相非钙钛矿类化合物

由[BX₆]八面体在三维空间内共角连接而形成的 Sn 基或 Ge 基无铅钙钛矿都或多或少存在稳定性差的问题。因此,研究人员将目光放在与钙钛矿结构相似的非钙钛矿类化合物上,期望这类化合物应用于太阳能电池器件能在提高其稳定性的基础上实现良好的光电性能。Rudorffites 一词源于 NaVO₂(图 6(a)),是由[AX₆]和[BX₆]八面体共

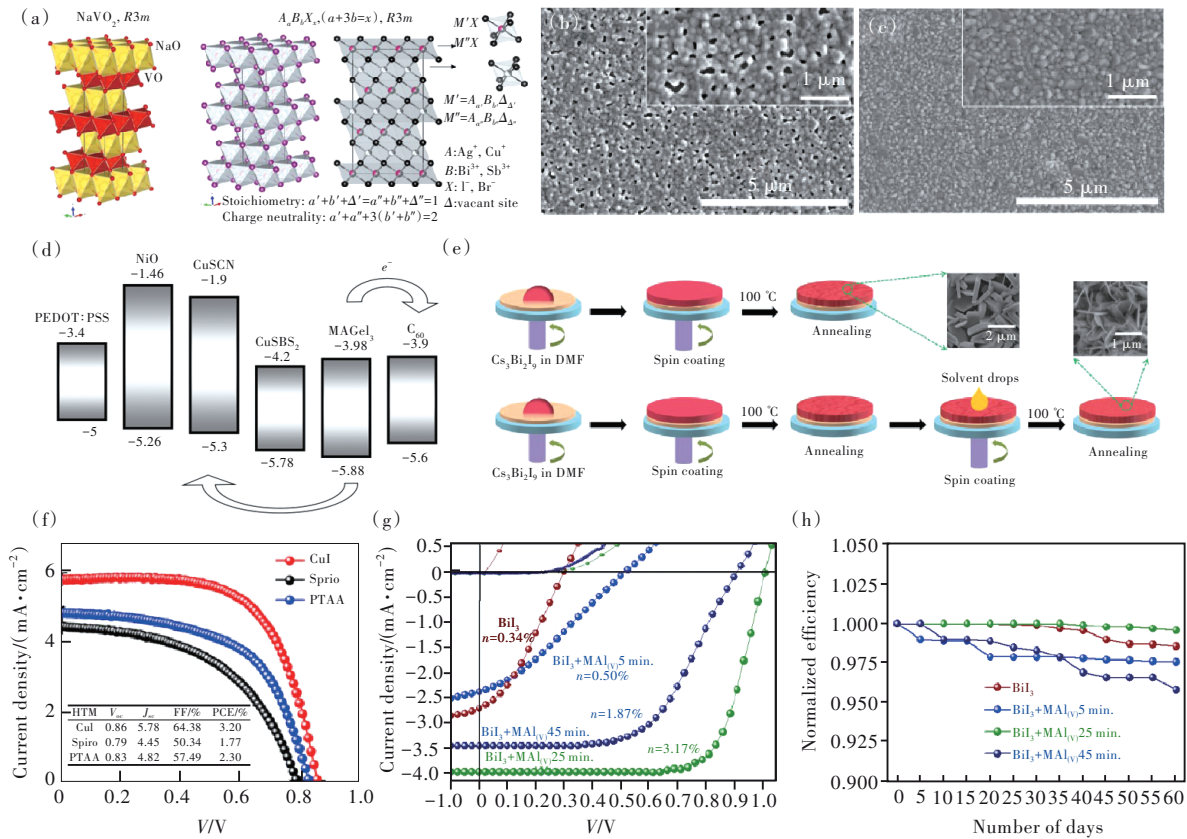


图 6 (a) NaVO₂ 原型的晶体结构和卤化物 A_bB_aX₆ Rudorffites 结构^[88]; (b) ~ (c) 不添加和添加 2% Li-TFSI 浓度下 ITO/SnO₂/AgBiI₄ 薄膜的 SEM 图像^[89]; (d) 不同 HTM 材料的能带排列^[37]; (e) 常规旋涂工艺和溶解再结晶工艺制备 Cs₃Bi₂I₉ 薄膜示意图^[79]; (f) Cs₃Bi₂I₉ 分别使用 CuI、Spiro-OMeTAD 和 PTAA 作为 HTM 的太阳能电池组装太阳能电池器件的 J-V 曲线^[79]; (g) BiI₃ 和 MAI 反应时间分别为 5, 25, 45 min 太阳能电池器件的 J-V 特性曲线^[80]; (h) BiI₃ 和 MAI 反应时间分别为 5, 25, 45 min 器件效率随存放天数变化图^[80]。

Fig. 6 (a) Crystal structures of the NaVO₂ prototype oxide and A_bB_aX₆ halide Rudorffites^[88]. (b) SEM images of ITO/SnO₂/AgBiI₄ film with different Li-TFSI concentrations: (b) without, (c) 2%^[89]. (d) Band arrangement of different materials^[37]. (e) Schematic illustration of the conventional spin-coating process and the dissolution-recrystallization process for preparing the Cs₃Bi₂I₉ films, respectively^[79]. (f) J-V curves of the assembled devices^[79]. (g) J-V characteristics of PCE of non-encapsulated BiI₃ solar cells and devices made from selected BiI₃ + MAI(v) reaction time of 5, 25, 45 min, respectively^[80]. (h) Stability of non-encapsulated BiI₃ solar cells and devices made from selected BiI₃ + MAI(v) reaction time of 5, 25, 45 min, respectively^[80].

边连接而成的,其结构式为 $A_nB_xX_3(x=a+3b)$ 。通常 A 为Ag、Cu或Na, B 为Bi或Sb,卤素为I^[88]。 Ag_3BiI_6 、 Ag_2BiI_5 、 $AgBiI_4$ 和 $AgBi_2I_7$ 都属于Rudorffites结构,直接带隙范围为1.79~1.83 eV。大多数Rudorffites基器件由形态敏感度较低的介孔二氧化钛作为衬底, $AgBiI_4$ 和 Ag_2BiI_5 基器件的效率分别达到2.2%和2.5%, Ag_3BiI_6 器件效率最高,为4.3%^[88]。在 $AgBiI_4$ 的前驱体溶液中加入2%的Li-TFSI后,薄膜表面覆盖率提高(图6(b)、(c)),在平面异质结构器件中实现了2.5%的效率^[89]。用 S^{2-} 少量取代I使带隙变窄,提高了性能。 $Ag_3BiI_{6-2x}S_x$ 中当 x 从0%变化到4%时,器件PCE从4.3%提高到5.4%,而纯硫化物 $AgBiS_2$ -NPs的PCE仅为0.53%。并且 $Ag_3BiI_{5.92}S_{0.04}$ 基器件也表现出优异的长期稳定性,在环境条件下储存45 d后仍能保

持初始PCE的90%^[90]。

纯硫化Sb基Rudorffites $NaSbS_2$ 的间接带隙为1.22 eV,光学吸收范围大,有希望用于光伏产品^[91]。 $NaSbS_2$ 的纳米粒子沉积于介孔 TiO_2 上制备的量子点敏化太阳能电池器件效率为3.18%,外量子效率为82%^[92]。Cu作为A阳离子的纯硫化物 $CuSbS_2$ 的直接带隙为1.5 eV,将其用于Ge基PSCs的HTM(图6(d)),数值模拟出PCE达到23.58%。而CUCN、NIO和PEDOT:PSS作为HTM时PSCs的PCE值分别为21.93%、21.04%和13.5%。因此, $CuSbS_2$ 有潜力作为HTM提升Ge基PSCs性能^[38]。黑色的 Cu_2BiI_5 薄膜能吸收一部分近红外区域的光,其直接带隙值范围大约为1.53~1.74 eV,可用于制备稳定、重复性好的光电探测器^[93]。综上所述,我们总结了一些典型非Pb器件结构及其PCE(表1)。

表1 典型非铅钙钛矿器件性能总结

Tab. 1 Summary of typical lead-free perovskite devices performance

Device configuration	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	PCE/%	Year	Ref
ITO/CsSnI ₃ /PCBM/BCP/Al	0.50	9.89	0.68	3.56	2016	[27]
FTO/TiO ₂ /CsSnI ₃ /PTAA/Au	0.44	18.5	0.53	4.3	2018	[94]
FTO/TiO ₂ /CsSnI ₃ /Spiro-OMeTAD/Ag	0.97	29.67	0.7	20.13	2021	[21]
FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /MASnI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	0.88	16.8	0.42	6.4	2014	[95]
FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /MASnI ₃ /Au	0.32	21.4	0.46	3.15	2015	[96]
ITO/PEDOT:PSS/MASnI ₃ /PC ₆₀ BM/Ag	0.38	14.1	0.49	2.6	2018	[12]
FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /MASnI ₃ /PTAA/Au	0.49	22.91	0.64	7.13	2019	[97]
ITO/PEDOS:PSS/MASnI ₃ /PCBM/PEI/Ag	0.57	12.47	0.44	3.13	2020	[22]
FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FASnI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	0.24	24.45	0.36	2.1	2015	[98]
ITO/PEDOT:PSS/FASnI ₃ /C ₆₀ /BCP/Al	0.53	24.1	0.71	9.0	2017	[10]
ITO/NiO ₂ /FASnI ₃ /PCBM/BCP/Ag	0.61	22.0	0.70	9.41	2018	[99]
ITO/PEDOT:PSS/FASnI ₃ /C ₆₀ /BCP/Ag	0.56	23.34	0.74	9.61	2019	[100]
ITO/PEDOT:PSS/FASnI ₃ /ICBA/BCP/Ag	0.94	17.4	0.75	12.4	2020	[29]
ITO/PEDOT:PSS/FASnI ₃ /PCBM/PEI/Ag	0.64	15.36	0.56	5.51	2020	[22]
ITO/PEDOT:PSS/FASnI ₃ /C ₆₀ /BCP/Ag	0.76	23.5	0.64	11.4	2020	[26]
ITO/PEDOT:PSS/FASnI ₃ /ICBA/BCP/Ag	0.91	20.06	0.77	14.63	2021	[31]
ITO/PEDOT:PSS/FA _{0.7} MA _{0.3} Pb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃ /C ₆₀ /BCP/Cu	0.84	33	0.8	22.2	2022	[33]
ITO/PEDOT:PSS/MAGeI _{2.7} Br _{0.3} /PC ₇₀ BM/Ag	0.45	2.8	0.45	0.57	2018	[37]
FTO/TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Spiro-OMeTAD/Au	0.98	3.93	0.63	2.4	2017	[101]
ITO/SnO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /P3HT/Au	0.95	1.50	0.60	1.44	2018	[43]
FTO/c-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag	1.01	3.82	0.65	2.51	2019	[102]
FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Carbon	1.177	3.15	0.69	2.57	2020	[103]
FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Spiro-OMeTAD/Au	1.09	3.2	0.68	2.3	2021	[46]
ITO/PEDOT:PSS/AVA ₂ FA _{n-1} SnI _{3n+1} /PCBM/BCP/Ag	0.61	21	0.68	8.71	2019	[52]
FTO/TiO ₂ /MA ₂ CuCl ₄ /Spiro-OMeTAD/Au	0.56	8.12	0.52	2.41	2018	[59]

6 结 论

本文介绍了不同结构、不同维度的Sn基、Ge基以及其他金属基化合物的光电性能及其在太阳能电

池中的应用。迄今为止,大多数非铅钙钛矿的研究仍处于基础研究和早期开发阶段,器件的应用受到效率、稳定性、薄膜形态等一系列因素的限制。在众多非铅钙钛矿中,Sn基PSCs现在达到了14.8%的

最高效率^[28]。组分调控对于提高其效率效果明显。然而,Sn的不稳定性和尚不明确的毒性是其商业应用的重大挑战。日后可通过添加剂工程,引入低维结构或优化电池界面以及封装技术来提高Sn基钙钛矿PSCs稳定性。并且Sn与Pb的混合阳离子钙钛矿叠层电池性能比纯Sn基PSCs优异,毒性比传统Pb基PSCs低,很有发展潜力。Ge基钙钛矿稳定性不高,理论计算是深入理解Ge基钙钛矿材料特性的

有效方法。Bi和Sb基化合物通常稳定性较好,毒性较低,结构多样且带隙可调,但缺点是器件效率较低。未来还需要通过更多的组分调控、界面工程手段来提升非铅钙钛矿的光伏性能和稳定性。

本文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.20220050>.

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] MIN H, LEE D Y, KIM J, *et al.* Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes [J]. *Nature*, 2021, 598(7881):444-450.
- [3] 杨立群, 马晓辉, 郑士建, 等. 柔性钙钛矿太阳能电池中电极材料和电荷传输材料的研究进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(10):1175-1194.
YANG L Q, MA X H, ZHENG S J, *et al.* Research progress on electrode materials and charge transport materials in flexible perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(10):1175-1194. (in Chinese)
- [4] WALSH A, SCANLON D O, CHEN S Y, *et al.* Self-regulation mechanism for charged point defects in hybrid halide perovskites [J]. *Angew. Chem.*, 2015, 127(6):1811-1814.
- [5] BABAYIGIT A, ETHIRAJAN A, MULLER M, *et al.* Toxicity of organometal halide perovskite solar cells [J]. *Nat. Mater.*, 2016, 15(3):247-251.
- [6] BABAYIGIT A, THANH D D, ETHIRAJAN A, *et al.* Assessing the toxicity of Pb- and Sn-based perovskite solar cells in model organism *Danio rerio* [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6(1):18721-1-11.
- [7] LI J M, CAO H L, JIAO W B, *et al.* Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):310-1-5.
- [8] BARTESAGHI D, RAY A, JIANG J K, *et al.* Partially replacing Pb²⁺ by Mn²⁺ in hybrid metal halide perovskites: structural and electronic properties [J]. *APL Mater.*, 2018, 6(12):121106-1-11.
- [9] LENG M Y, YANG Y, ZENG K, *et al.* All-inorganic bismuth-based perovskite quantum dots with bright blue photoluminescence and excellent stability [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(1):1704446-1-11.
- [10] SHAO S Y, LIU J, PORTALE G, *et al.* Highly reproducible Sn-based hybrid perovskite solar cells with 9% efficiency [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(4):1702019-1-10.
- [11] CAO J P, TAI Q D, YOU P, *et al.* Enhanced performance of tin-based perovskite solar cells induced by an ammonium hypophosphite additive [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(46):26580-26585.
- [12] TSAREV S, BOLDYREVA A G, LUCHKIN S Y, *et al.* Hydrazinium-assisted stabilisation of methylammonium tin iodide for lead-free perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(43):21389-21395.
- [13] SAPAROV B, MITZI D B. Organic-inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design [J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(7):4558-4596.
- [14] CORTECCHIA D, DEWI H A, YIN J, *et al.* Lead-free MA₂CuCl₃Br_{4-x} hybrid perovskites [J]. *Inorg. Chem.*, 2016, 55(3):1044-1052.
- [15] RANDALL C A, BHALLA A S, SHROUT T R, *et al.* Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order [J]. *J. Mater. Res.*, 1990, 5(4):829-834.
- [16] GOLDSCHMIDT V M. Die gesetze der krystallochemie [J]. *Naturwissenschaften*, 1926, 14(21):477-485.
- [17] URIBE J I, RAMIREZ D, OSORIO-GUILLEN J M, *et al.* CH₃NH₃CaI₃ perovskite: synthesis, characterization, and first-principles studies [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(30):16393-16398.
- [18] KIESLICH G, SUN S J, CHEETHAM A K. Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: new tricks for

- an old dog [J]. *Chem. Sci.*, 2014, 5(12):4712-4715.
- [19] SHAHIDUZZAMAN M, MUSLIH E Y, HASAN A K M, *et al.* The benefits of ionic liquids for the fabrication of efficient and stable perovskite photovoltaics [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 411:128461-1-15.
- [20] CHEN Z, WANG J J, REN Y H, *et al.* Schottky solar cells based on CsSnI₃ thin-films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(9):093901-1-4.
- [21] LIN S, ZHANG B P, LÜ T Y, *et al.* Inorganic lead-free B-γ-CsSnI₃ perovskite solar cells using diverse electron-transporting materials: a simulation study [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(40):26689-26698.
- [22] PENG L P, XIE W. Theoretical and experimental investigations on the bulk photovoltaic effect in lead-free perovskites MASnI₃ and FASnI₃ [J]. *RSC Adv.*, 2020, 10(25):14679-14688.
- [23] SHI T T, ZHANG H S, MENG W W, *et al.* Effects of organic cations on the defect physics of tin halide perovskites [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(29):15124-15129.
- [24] TAKAHASHI Y, OBARA R, LIN Z Z, *et al.* Charge-transport in tin-iodide perovskite CH₃NH₃SnI₃: origin of high conductivity [J]. *Dalton Trans.*, 2011, 40(20):5563-5568.
- [25] WANG F, MA J L, XIE F Y, *et al.* Organic cation-dependent degradation mechanism of organotin halide perovskites [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(20):3417-3423.
- [26] WANG C B, GU F D, ZHAO Z R, *et al.* Self-repairing tin-based perovskite solar cells with a breakthrough efficiency over 11% [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(31):1907623-1-9.
- [27] MARSHALL K P, WALKER M, WALTON R I, *et al.* Enhanced stability and efficiency in hole-transport-layer-free CsSnI₃ perovskite photovoltaics [J]. *Nat. Energy*, 2016, 1(12):16178-1-9.
- [28] YU B B, CHEN Z H, ZHU Y D, *et al.* Heterogeneous 2D/3D Tin-halides perovskite solar cells with certified conversion efficiency breaking 14% [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(36):2102055-1-10.
- [29] JIANG X Y, WANG F, WEI Q, *et al.* Ultra-high open-circuit voltage of tin perovskite solar cells *via* an electron transporting layer design [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):1245-1-7.
- [30] SONG T B, CHEN Q, ZHOU H P, *et al.* Perovskite solar cells: film formation and properties [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(17):9032-9050.
- [31] JIANG X Y, LI H S, ZHOU Q L, *et al.* One-step synthesis of SnI₂·(DMSO)_x adducts for high-performance tin perovskite solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(29):10970-10976.
- [32] LIU X, WANG Y B, WU T H, *et al.* Efficient and stable tin perovskite solar cells enabled by amorphous-polycrystalline structure [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):2678-1-7.
- [33] LIN R X, XU J, WEI M Y, *et al.* All-perovskite tandem solar cells with improved grain surface passivation [J]. *Nature*, 2022, 603(7899):73-78.
- [34] STOUMPOS C C, FRAZER L, CLARK D J, *et al.* Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(21):6804-6819.
- [35] KRISHNAMOORTHY T, DING H, YAN C, *et al.* Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(47):23829-23832.
- [36] SUN P P, LI Q S, YANG L N, *et al.* Theoretical insights into a potential lead-free hybrid perovskite: substituting Pb²⁺ with Ge²⁺ [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(3):1503-1512.
- [37] HIMA A, LAKHDAR N J. Enhancement of efficiency and stability of CH₃NH₃GeI₃ solar cells with CuSbS₂ [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 99:109607-1-4.
- [38] KOPACIC I, FRIESENBICHLER B, HOEFLER S F, *et al.* Enhanced performance of germanium halide perovskite solar cells through compositional engineering [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, 1(2):343-347.
- [39] DING J N, CHEN M J, QIU J H, *et al.* Photovoltaic properties of ferroelectric solar cells based on polycrystalline BiFeO₃ films sputtered on indium tin oxide substrates [J]. *Sci. China Phys., Mech. Astron.*, 2015, 58(3):1-6.
- [40] ZHAO S, YAMAMOTO K, IIKUBO S, *et al.* First-principles study of electronic and optical properties of lead-free double perovskites Cs₂NaBX₆ (B = Sb, Bi; X = Cl, Br, I) [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2018, 117:117-121.
- [41] ZHAO X G, YANG J H, FU Y H, *et al.* Design of lead-free inorganic halide perovskites for solar cells *via* cation-transmutation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(7):2630-2638.

- [42] XIAO Z W, DU K Z, MENG W W, *et al.* Intrinsic instability of $\text{Cs}_2\text{In}(\text{I})\text{M}(\text{III})\text{X}_6$ ($\text{M}=\text{Bi}, \text{Sb}$; $\text{X}=\text{alogen}$) double perovskites: a combined density functional theory and experimental study [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(17):6054-6057.
- [43] MCCLURE E T, BALL M R, WINDL W, *et al.* $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(5):1348-1354.
- [44] SLAVNEY A H, HU T, LINDENBERG A M, *et al.* A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(7):2138-2141.
- [45] WU C C, ZHANG Q H, LIU Y, *et al.* The dawn of lead-free perovskite solar cell: highly stable double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ film [J]. *Adv. Sci.*, 2018, 5(3):1700759-1-8.
- [46] DAEM N, DEWALQUE J, LANG F, *et al.* Spray-coated lead-free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite solar cells with high open-circuit voltage [J]. *Solar RRL*, 2021, 5(9):2100422-1-8.
- [47] SLAVNEY A H, LEPPERT L, BARTESAGHI D, *et al.* Defect-induced band-edge reconstruction of a bismuth-halide double perovskite for visible-light absorption [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(14):5015-5018.
- [48] ZHANG Z H, WU C C, WANG D, *et al.* Efficient nonlead double perovskite solar cell with multiple hole transport layers [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(10):9594-9599.
- [49] YANG Y, LIU C, CAI M L, *et al.* Dimension-controlled growth of antimony-based perovskite-like halides for lead-free and semitransparent photovoltaics [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(14):17062-17069.
- [50] REN H, YU S D, CHAO L F, *et al.* Efficient and stable Ruddlesden-Popper perovskite solar cell with tailored interlayer molecular interaction [J]. *Nat. Photonics*, 2020, 14(3):154-163.
- [51] MA L, JU M G, DAI J, *et al.* Tin and germanium based two-dimensional Ruddlesden-Popper hybrid perovskites for potential lead-free photovoltaic and photoelectronic applications [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(24):11314-11319.
- [52] MITZI D B. Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{MI}_4$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) [J]. *Chem. Mater.*, 1996, 8(3):791-800.
- [53] CAO D H, STOUPOUS C C, YOKOYAMA T, *et al.* Thin films and solar cells based on semiconducting two-dimensional Ruddlesden-Popper $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$ perovskites [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(5):982-990.
- [54] XU H Y, JIANG Y Z, HE T W, *et al.* Orientation regulation of tin-based reduced-dimensional perovskites for highly efficient and stable photovoltaics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(47):1807696-1-11.
- [55] CHENG P F, WU T, ZHANG J W, *et al.* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{GeI}_4$: a layered two-dimensional perovskite with potential for photovoltaic applications [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(18):4402-4406.
- [56] CUI X P, JIANG K J, HUANG J H, *et al.* Cupric bromide hybrid perovskite heterojunction solar cells [J]. *Synth. Met.*, 2015, 209:247-250.
- [57] CHENG Z Y, LIN J. Layered organic-inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering [J]. *CrystEngComm*, 2010, 12(10):2646-2662.
- [58] POLYAKOV A O, ARKENBOUT A H, BAAS J, *et al.* Coexisting ferromagnetic and ferroelectric order in a CuCl_4 -based organic-inorganic hybrid [J]. *Chem. Mater.*, 2012, 24(1):133-139.
- [59] BOIX P P, AGARWALA S, KOH T M, *et al.* Perovskite solar cells: beyond methylammonium lead iodide [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(5):898-907.
- [60] LI X L, LI B C, CHANG J H, *et al.* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$: a lead-free, highly stable two-dimensional perovskite for solar cell applications [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, 1(6):2709-2716.
- [61] ELSEMAN A M, SHALAN A E, SAJID S, *et al.* Copper-substituted lead perovskite materials constructed with different halides for working $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuX}_4$ -based perovskite solar cells from experimental and theoretical view [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(14):11699-11707.
- [62] BOIX P P, NONOMURA K, MATHEWS N, *et al.* Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells [J]. *Mater. Today*, 2014, 17(1):16-23.
- [63] LI C, LU X, DING W, *et al.* Formability of ABX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) halide perovskites [J]. *Acta Crystallogr. B*, 2008, 64(Pt 6):702-707.
- [64] FANG Y Y, ZHANG L, WU L W, *et al.* Pressure-induced emission (PIE) and phase transition of a two-dimensional halide double perovskite $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ ($\text{BA}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$) [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(43):15249-15253.
- [65] CONNOR B A, LEPPERT L, SMITH M D, *et al.* Layered halide double perovskites: dimensional reduction of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$

- [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(15):5235-5240.
- [66] CASTRO-CASTRO L M, GULOY A M. Organic-based layered perovskites of mixed-valent gold(I)/gold(III) iodides [J]. *Angew. Chem.*, 2003, 115(24):2877-2880.
- [67] GLÜCK N, BEIN T. Prospects of lead-free perovskite-inspired materials for photovoltaic applications [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13(12):4691-4716.
- [68] LEHNER A J, FABINI D H, EVANS H A, *et al.* Crystal and electronic structures of complex bismuth iodides $A_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) related to perovskite: aiding the rational design of photovoltaics [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(20):7137-7148.
- [69] PARK J G, HONG K H. Dual-site compositional engineering of bismuth-based halide perovskites for stable and efficient lead-free solar cells [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(24):13138-13145.
- [70] JOHANSSON M B, ZHU H M, JOHANSSON E M J. Extended photo-conversion spectrum in low-toxic bismuth halide perovskite solar cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(17):3467-3471.
- [71] TONG X W, KONG W Y, WANG Y Y, *et al.* High-performance red-light photodetector based on lead-free bismuth halide perovskite film [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(22):18977-18985.
- [72] XIONG Z, HU W, SHE Y, *et al.* Air-stable lead-free perovskite thin film based on $\text{CsBi}_3\text{I}_{10}$ and its application in resistive switching devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(33):30037-30044.
- [73] ZUO C T, DING L M. Lead-free perovskite materials $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_3\text{Br}_{9-x}$ [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(23):6528-6532.
- [74] UMAR F, ZHANG J, JIN Z X, *et al.* Dimensionality controlling of $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ for efficient all-inorganic planar thin film solar cells by HCl-assisted solution method [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(5):1801368-1-9.
- [75] ULLAH S, WANG J M, YANG P X, *et al.* Lead-free Cs_2SnI_6 perovskites for optoelectronic applications: recent developments and perspectives [J]. *Solar RRL*, 2021, 5(5):2000830-1-26.
- [76] QIU X F, CAO B Q, YUAN S, *et al.* From unstable CsSnI_3 to air-stable Cs_2SnI_6 : a lead-free perovskite solar cell light absorber with bandgap of 1.48 eV and high absorption coefficient [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2017, 159:227-234.
- [77] LEE B, KRENSELEWSKI A, BAIK S I, *et al.* Solution processing of air-stable molecular semiconducting iodosalts, $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$, for potential solar cell applications [J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2017, 1(4):710-724.
- [78] AHMAD K, KUMAR P, MOBIN S M. Inorganic Pb-free perovskite light absorbers for efficient perovskite solar cells with enhanced performance [J]. *Chem. Asian J.*, 2020, 15(18):2859-2863.
- [79] BAI F, HU Y H, HU Y Q, *et al.* Lead-free, air-stable ultrathin $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskite nanosheets for solar cells [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2018, 184:15-21.
- [80] JAIN S M, PHUYAL D, DAVIES M L, *et al.* An effective approach of vapour assisted morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability [J]. *Nano Energy*, 2018, 49:614-624.
- [81] BOOPATHI K M, KARUPPUSWAMY P, SINGH A, *et al.* Solution-processable antimony-based light-absorbing materials beyond lead halide perovskites [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(39):20843-20850.
- [82] KARUPPUSWAMY P, BOOPATHI K M, MOHAPATRA A, *et al.* Role of a hydrophobic scaffold in controlling the crystallization of methylammonium antimony iodide for efficient lead-free perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2018, 45:330-336.
- [83] LI Y B, XU Z Y, LIU X T, *et al.* Two heteromorphic crystals of antimony-based hybrids showing tunable optical band gaps and distinct photoelectric responses [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(9):6544-6549.
- [84] ZHANG R L, MAO X, YANG Y, *et al.* Air-stable, lead-free zero-dimensional mixed bismuth-antimony perovskite single crystals with ultra-broadband emission [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(9):2725-2729.
- [85] CHEN M, JU M G, CARL A D, *et al.* Cesium titanium(IV) bromide thin films based stable lead-free perovskite solar cells [J]. *Joule*, 2018, 2(3):558-570.
- [86] EUVRARD J, WANG X M, LI T Y, *et al.* Is Cs_2TiBr_6 a promising Pb-free perovskite for solar energy applications? [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(7):4049-4054.
- [87] SAKAI N, HAGHIGHIRAD A A, FILIP M R, *et al.* Solution-processed cesium hexabromopalladate(IV), Cs_2PdBr_6 , for

- optoelectronic applications [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(17):6030-6033.
- [88] TURKEYVYCH I, KAZAOUI S, ITO E, *et al.* Photovoltaic rudorffites: lead-free silver bismuth halides alternative to hybrid lead halide perovskites [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(19):3754-3759.
- [89] ZHANG Q H, WU C C, QI X, *et al.* Photovoltage approaching 0.9 V for planar heterojunction silver bismuth iodide solar cells with Li-TFSI additive [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, 2(5):3651-3656.
- [90] PAI N, LU J F, GENGENBACH T R, *et al.* Silver bismuth sulfoiodide solar cells: tuning optoelectronic properties by sulfide modification for enhanced photovoltaic performance [J]. *Appl. Energy Mater.*, 2019, 9(5):1803396-1-11.
- [91] SUN J F, SINGH D J. Electronic properties, screening, and efficient carrier transport in NaSbS₂ [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2017, 7(2):024015-1-6.
- [92] RAHAYU S U, CHOU C L, SURIYAWONG N, *et al.* Sodium antimony sulfide (NaSbS₂): turning an unexpected impurity into a promising, environmentally friendly novel solar absorber material [J]. *APL Mater.*, 2016, 4(11):116103-1-7.
- [93] RAMACHANDRAN A A, KRISHNAN B, AVELLANEDA D A, *et al.* Development of lead-free Cu₂BiI₅ rudorffite thin films for visible light photodetector application [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 564:150438-1-10.
- [94] HEO J H, KIM J, KIM H, *et al.* Roles of SnX₂ (X, F, Cl, Br) additives in tin-based halide perovskites toward highly efficient and stable lead-free perovskite solar cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(20):6024-6031.
- [95] NOEL N K, STRANKS S D, ABATE A, *et al.* Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(9):3061-3068.
- [96] HAO F, STOUMPOS C C, GUO P J, *et al.* Solvent-mediated crystallization of CH₃NH₃SnI₃ films for heterojunction depleted perovskite solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(35):11445-11452.
- [97] LI F Z, ZHANG C S, HUANG J H, *et al.* A cation-exchange approach for the fabrication of efficient methylammonium tin iodide perovskite solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(20):6688-6692.
- [98] KOH T M, KRISHNAMOORTHY T, YANTARA N, *et al.* Formamidinium tin-based perovskite with low E_g for photovoltaic applications [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(29):14996-15000.
- [99] WANG F, JIANG X Y, CHEN H, *et al.* 2D-quasi-2D-3D hierarchy structure for tin perovskite solar cells with enhanced efficiency and stability [J]. *Joule*, 2018, 2(12):2732-2743.
- [100] RAN C X, GAO W Y, LI J R, *et al.* Conjugated organic cations enable efficient self-healing FASnI₃ solar cells [J]. *Joule*, 2019, 3(12):3072-3087.
- [101] GREUL E, PETRUS M L, BINEK A, *et al.* Highly stable, phase pure Cs₂AgBiBr₆ double perovskite thin films for optoelectronic applications [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(37):19972-19981.
- [102] IGBARI F, WANG R, WANG Z K, *et al.* Composition stoichiometry of Cs₂AgBiBr₆ films for highly efficient lead-free perovskite solar cells [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(3):2066-2073.
- [103] LI J B, DUAN J L, DU J, *et al.* Alkali metal ion-regulated lead-free, all-inorganic double perovskites for HTM-free, carbon-based solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(42):47408-47415.



赵雪帆(1999-),女,河北石家庄人,硕士研究生,2021年于河北工业大学获得学士学位,主要从事半导体光伏器件中非铅钙钛矿太阳能电池的开发与研究。

E-mail: zxf990914@163.com



宋宏伟(1967-),男,黑龙江阿城人,博士,教授,博士生导师,1996年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料物理、光电子及生物应用的研究。

E-mail: songhw@jlu.edu.cn



孟凡斌(1969-),男,河北承德人,博士,研究员,博士生导师,2004年于河北工业大学获得博士学位,主要从事纳米磁性功能材料、纳米电接触材料的研究。

E-mail: mengfanbin620@163.com



陈聪(1990-),男,吉林长春人,博士,副教授,2019年于吉林大学获得博士学位,主要从事高效与长时稳定的钙钛矿太阳能电池的研究。

E-mail: chencong@hebut.edu.cn