

文章编号: 1000-7032(2024)05-0711-16

## 单晶钙钛矿太阳能电池研究进展

李 超<sup>1</sup>, 宋宏伟<sup>2\*</sup>, 陈 聪<sup>1\*</sup>

(1. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300401;

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:** 单晶半导体(如硅、锗和砷化镓)在太阳能电池领域展现的光电转换效率要普遍优于多晶薄膜。然而, 基于  $ABX_3$  新型有机-无机杂化金属卤化物钙钛矿材料构建的第三代太阳能电池中, 其 >26% 的最高认证效率是基于多晶薄膜实现的。目前, 单晶钙钛矿太阳能电池最高效率约为 24%, 且相关研究较少。多晶钙钛矿薄膜存在着高密度的固有结构缺陷(如晶界、空位缺陷、杂质缺陷、反位缺陷等), 会导致太阳能电池器件稳定性弱和严重迟滞效应等问题。相比之下, 钙钛矿单晶具有无晶界、低缺陷密度、长载流子寿命和扩散距离等优势, 这些特性使得钙钛矿单晶成为高性能光电子器件的理想优选材料。本综述简述钙钛矿单晶太阳能电池的基本器件结构, 系统综述不同组分构成的钙钛矿单晶材料的优势/劣势, 同时探讨不同单晶钙钛矿材料的制备/生长方法, 细致分析其最新的研究进展和关键攻关方向, 重点强调单晶钙钛矿材料组分、器件结构、生长工艺与器件性能之间的关系。希望本综述能为促进研究人员开发高效与高稳定钙钛矿单晶太阳能电池提供借鉴。

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池; 钙钛矿单晶; 缺陷; 空间限制升温法

中图分类号: TM914.4; O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240037

## Progress on Single-crystal Perovskite Solar Cells

LI Chao<sup>1</sup>, SONG Hongwei<sup>2\*</sup>, CHEN Cong<sup>1\*</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;

2. State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,

Jilin University, Changchun 130012, China)

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

**Abstract:** Single-crystal semiconductors such as silicon, germanium, and gallium arsenide consistently demonstrate higher photovoltaic conversion efficiencies in the field of solar energy. However, in the third-generation thin-film solar devices based on  $ABX_3$  type novel organic-inorganic hybrid metal halide perovskite materials, the latest certified efficiency of over 26% has been achieved using polycrystalline thin films, while the highest efficiency for single-crystal perovskite solar cells is approximately 24%, with limited related research. Polycrystalline perovskite thin films exhibit high-density intrinsic structural defects (grain boundaries, vacancy defects, impurity defects, antisite defects, etc.), leading to issues of poor device stability and hysteresis effects, among others. In contrast, single-crystal perovskites offer advantages such as absence of grain boundaries, low defect density, long carrier lifetime, and long diffusion lengths. These characteristics position single-crystal perovskites as ideal candidates for high-performance optoelectronic devices. In the trajectory of semiconductor photovoltaic materials, the single-crystals remain the ultimate commercialization target. This review briefly outlines the basic device structure of single-crystal perovskite solar cells, systematically evaluates the advantages and disadvantages of various constituent single-crystal perovskite materials, explores diverse single-crystal perovskite material preparation/growth methods, and critically analyzes the latest research advancements, with an emphasis on the interplay among single-crystal perovskite material composition, device structure, preparation methods, and performance. It is hoped that this review will provide

收稿日期: 2024-02-06; 修订日期: 2024-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(62004058)

Supported by National Natural Science Foundation of China(62004058)

valuable insights to catalyze the development of highly efficient and stable single-crystal perovskite solar cells by researchers in the field.

**Key words:** perovskite solar cells; single-crystal perovskite; defects; space-limited inverse temperature crystallization

## 1 引 言

近年来,基于 $ABX_3$ 化学组分的有机-无机杂化金属卤化物钙钛矿作为光活性材料引起了人们的广泛关注,并因其易于溶液加工制造和优异的光电特性在太阳能电池、光电探测器等领域取得巨大进展。目前,大多数高性能钙钛矿光电器件都是基于溶液法制备的多晶钙钛矿薄膜<sup>[1-4]</sup>。然而,多晶薄膜中存在大量晶界和高表面缺陷态密度,会导致严重的非辐射复合、离子迁移和稳定性差,限制了钙钛矿光电器件的实际应用<sup>[5-6]</sup>。与多晶钙钛矿相比,钙钛矿单晶具有低缺陷、优异光伏性能、高湿度稳定性和抗离子迁移能力等优势。由于消除了晶界影响,钙钛矿单晶的缺陷密度约比钙钛矿多晶薄膜低6个数量级<sup>[7]</sup>。这将显著减少载流子复合,并延长载流子寿命和扩散长度。此外,钙钛矿单晶缺少晶界,能阻断氧气和水分子的渗透,在外界环境压力(光、水和氧气)下具有优异的稳定性<sup>[8]</sup>。钙钛矿单晶的生长方法有很多,依据典型的生长过程可以分为从液态到固态单晶的生长过程(STL溶液降温结晶法、ITC升温结晶法和SEC慢蒸发结晶法以及AVC反溶剂蒸汽辅助结晶法等)、从气态到固态单晶的生长过程(CVD化学气相沉积法)以及从固态到固态的单晶生长过程(Bridgman布里奇曼生长法)。目前,研究最为普遍的是液态到固态单晶的生长过程<sup>[9]</sup>。

## 2 单晶钙钛矿薄片制备方法

### 2.1 空化非对称结晶法

空化非对称结晶法通过非对称加热创建一个温度梯度,促进钙钛矿材料在溶液中的定向生长。这种方法有利于形成大尺寸、高质量的单晶体。在非对称加热的基础上,通过超声波引入空化效应,进一步加速晶体生长。空化泡的形成和坍塌可以产生局部的高温和高压,有助于改善溶质的溶解度和促进物质的传输。利用空化效应,空化非对称结晶法可以实现比传统方法更快的单晶生长速度,缩短生长周期。Bakr等<sup>[10]</sup>在反溶剂蒸汽

辅助结晶法的基础上提出了空化非对称结晶法。该方法通过控制生长时间和前驱体浓度,MAPbBr<sub>3</sub>的厚度可以从1 μm调整到50 μm。该方法为在基底上直接生长单晶薄片提供了一种新的思路,可以进一步制造成垂直结构光电器件,而不是在单晶上热蒸镀电极。

### 2.2 空间限制法

空间限制法的基本原理是在晶体生长过程中引入物理界限,这些界限可以是固体模板、微流体通道或其他类型的容器,它们限定了晶体生长的空间范围。通过精确控制这些界限的尺寸和形状,可以有效指导晶体沿特定方向生长,从而得到所需尺寸和形态的单晶。Liu等<sup>[11]</sup>开发了用于钙钛矿单晶的空间限制法,该方法基于ITC进行控制厚度,直接制得150~1440 μm的MAPbI<sub>3</sub>单晶薄片,如图1(a)。Kuang等<sup>[12]</sup>也使用这种策略制备了厚度为16 μm的6 mm×8 mm MAPbBr<sub>3</sub>单晶薄片。但空间限制法很难控制成核的位置和数量,导致钙钛矿单晶薄片的随机生长。Gu等<sup>[13]</sup>基于空间限制法使用种子印刷法,生长了MAPbBr<sub>3</sub>单晶薄片阵列,如图1(b)。除可控厚度外,空间限制法还具有透明导电基底和钙钛矿单晶薄片之间直接结合的优点<sup>[14-15]</sup>。

### 2.3 自上而下法

通过切片、抛光或刻蚀等方法把钙钛矿块状单晶切割等可以获得钙钛矿单晶薄片<sup>[16]</sup>。Liu等<sup>[17]</sup>通过金刚石线切割机切割单晶获得了厚度为100 μm的FAPbI<sub>3</sub>单晶薄片,如图1(c)。然而,通过机械抛光来制备更薄的晶片会使钙钛矿单晶断裂<sup>[18-20]</sup>。为了进一步减小厚度,Lv等<sup>[19]</sup>使用晶体生长溶液作为蚀刻溶液,线切割和机械抛光后进一步削减单晶薄片的厚度,获得厚度为15 μm的单晶薄片。与空间限制法相比,自上而下法应用起来更加简易便捷<sup>[17]</sup>。但自上而下的加工手段造成了原材料浪费,并且增加了繁琐的机械加工步骤<sup>[20]</sup>。

### 2.4 气相外延法

气相外延法使用化学反应或物理蒸发的方式将材料前驱体气体转化为原子或分子,并在基底

表面上沉积形成连续的晶体薄层<sup>[21]</sup>。Wang等<sup>[22]</sup>基于一些材料的相似材料化学和晶格常数,在金属碱卤化物基底上生长厘米尺寸的CsPbBr<sub>3</sub>单晶薄片。Chen等<sup>[23]</sup>通过气相外延法在SrTiO<sub>3</sub>基底上成功地生长了高质量的CsPbBr<sub>3</sub>单晶薄片。尽管气相外延法可以制备出质量较高的单晶薄片,但相对较高的温度、基底和产物的晶格常数的匹配度,以及膨胀系数相容性对该方法进行了较为严格的限制。

## 2.5 表面张力辅助生长

生长钙钛矿单晶的表面张力辅助生长方法是一种利用液体的表面张力来促进和控制钙钛矿晶体生长的技术。表面张力是液体表面分子之间相互吸引的力,这种力试图使液体表面积保持最小。在单晶生长过程中,通过精心设计的实验条件和生长环境,表面张力可以被用作一个重要的物理力,以促进晶体沿特定方向生长,从而改善晶体的质量和性能。在表面张力辅助的钙

钛矿单晶生长中,溶液中的前驱体化合物在特定条件下会沉积并开始形成晶体。通过控制溶液的表面张力,可以影响晶体的成核和生长速率,甚至是晶体的最终形态。表面张力的影响通常体现在晶体生长界面的曲率和生长速度上,以及晶体与溶剂之间的相互作用强度上。利用表面张力的调控可以实现对晶体形态的精细控制,包括晶体的大小和外形。Zhumeckenov等<sup>[24]</sup>针对卤化物钙钛矿开发了表面张力辅助生长法,如图1(d)。表面张力的存在导致较低的成核势垒,从而在晶体生长溶液的表面层处产生较高的成核速率。通过使用高浓度溶液同时增加溶液密度和表面张力系数,钙钛矿单晶薄片保持漂浮并在溶液表面生长。使用该方法获得了厚度为5~10 μm的1 cm<sup>2</sup>大小的MAPbI<sub>3</sub>、MAPbBr<sub>3</sub>、MASnBr<sub>3</sub>和MASnI<sub>3</sub>单晶薄片。由于钙钛矿材料的脆性,当将薄膜从溶液中取出时,很难保持单晶薄片的完整性。

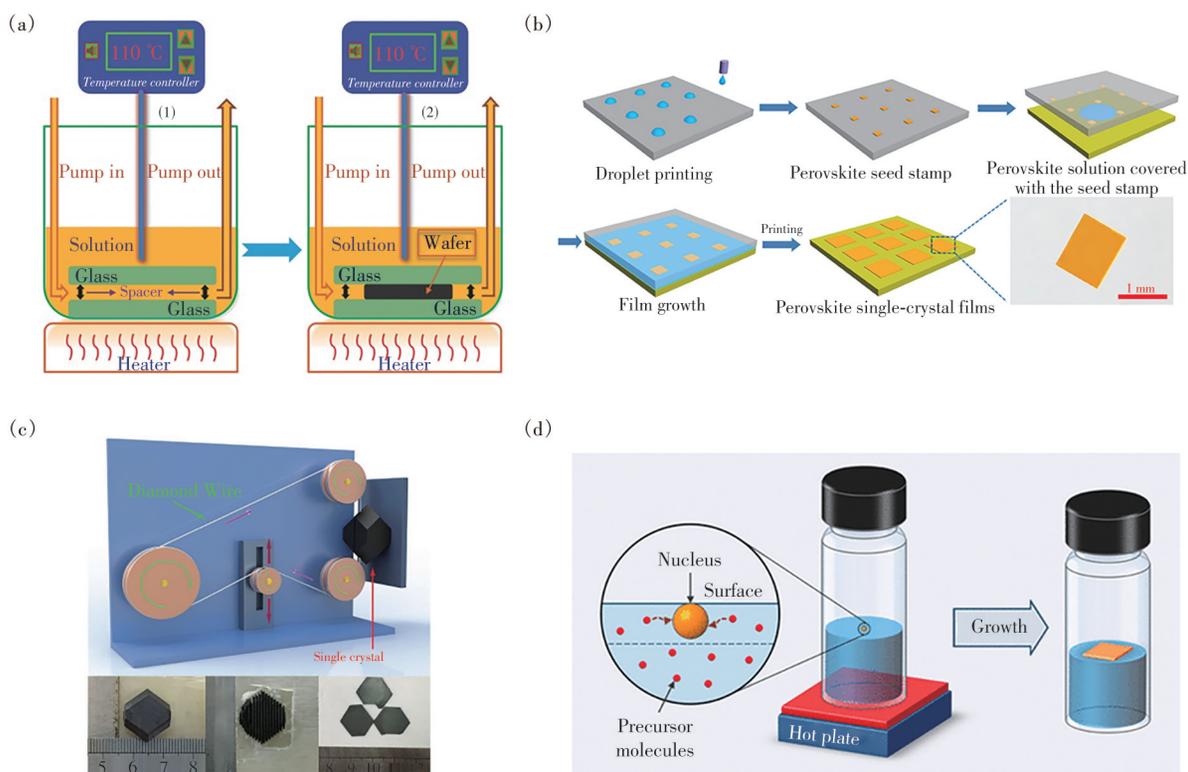


图1 钙钛矿单晶薄片制备方法示意图。(a)空间限制法示意图<sup>[11]</sup>;(b)钙钛矿单晶薄片的种子印刷示意图<sup>[13]</sup>;(c)单晶薄片切片工艺示意图<sup>[17]</sup>;(d)表面张力辅助生长法机理示意图<sup>[24]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of the preparation method for perovskite single crystal films. (a) A schematic illustration for the space-confined method<sup>[11]</sup>. (b) Schematic illustration of the seed printing of perovskite single crystal films<sup>[13]</sup>. (c) Schematic illustration of the thin single crystal wafer slicing process<sup>[17]</sup>. (d) Schematic illustration of mechanism of the surface tension assisted growth method<sup>[24]</sup>

### 3 单晶钙钛矿太阳能电池的器件结构

单晶钙钛矿太阳能电池的构成包括两个电极、钙钛矿光吸收层、n型电子传输层和p型空穴传输层<sup>[25]</sup>。外部电极是镀有ITO或FTO的透明导电玻璃和对电极,用于电荷收集。每个电极之间的载流子传输层从钙钛矿中提取电荷载流子以实现电荷传输<sup>[26-27]</sup>,对电极收集电荷载流子到外电路负载以保持器件的正常工作。单晶钙钛矿太阳能电池的结构能够优化光生电荷的传输和收集<sup>[28-29]</sup>。钙钛矿单晶太阳能电池的器件结构可分为垂直结构和横向结构<sup>[30]</sup>。

#### 3.1 垂直器件结构

垂直器件结构可分为三种类型,如图2(a)所示。垂直器件结构中,单晶需要与不同的载流子传输层和透明电极进行堆叠以实现最佳的器件性能。Li等<sup>[31]</sup>制备的垂直结构单晶钙钛矿太阳能电池的

光电转换效率(PCE)达到1.73%。效率低的原因是由于晶体的厚度过大,阻碍了电荷载流子的有效提取。

#### 3.2 横向器件结构

横向结构器件的优势在于其结构简单、制造简单和成本低,如图2(b)、(c)<sup>[32]</sup>。图2(d)为横向器件制造示意图<sup>[33]</sup>。图2(e)是垂直和横向结构的钙钛矿太阳能电池工作机制示意图。由于载流子传输沿着平面进行,故横向结构器件不需要昂贵的透明电极和控制单晶厚度。Dong等<sup>[33]</sup>采用超薄MAI层促进钙钛矿单晶的表面电势向价带移动,实现了良好钝化单晶表面缺陷进而增强了电荷传输,器件PCE达到11.5%<sup>[33]</sup>。目前,横向结构的器件性能仍远远落后于具有垂直结构的电池,其主要原因是横向结构器件更加受表面缺陷所影响,并且电极通道间距通常达到数十微米,导致载流子横向传输效率低下。

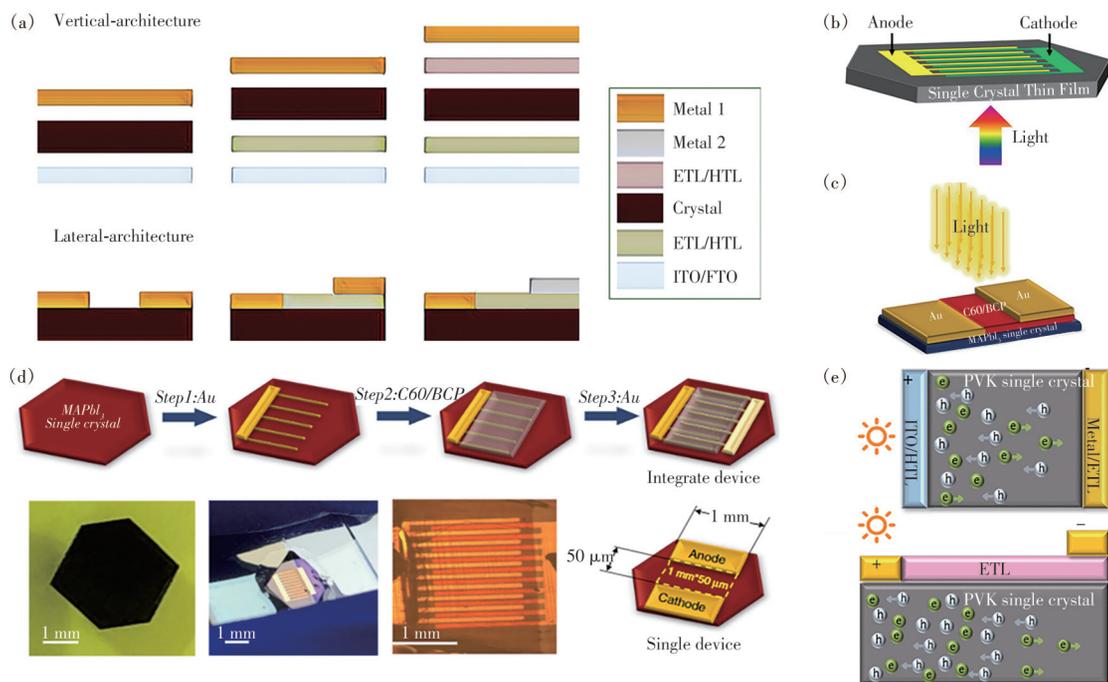


图2 单晶钙钛矿太阳能电池的器件结构及工作原理。(a)单晶钙钛矿太阳能电池的结构<sup>[34]</sup>;(b)~(c)单晶钙钛矿太阳能电池横向结构示意图<sup>[32,35]</sup>;(d)横向结构钙钛矿单晶的制备<sup>[33]</sup>;(e)单晶电池的工作原理

Fig.2 Device structures and working principle of single crystal perovskite solar cells. (a) Various architectures of single crystal perovskite solar cells<sup>[34]</sup>. (b)~(c) Schematic diagram of lateral-structure single crystal perovskite solar cells<sup>[32,35]</sup>. (d) Fabrication of lateral structure perovskite single crystals<sup>[33]</sup>. (e) Working principle of perovskite single crystals solar cells

### 4 铅基单晶钙钛矿太阳能电池

#### 4.1 MAPbBr<sub>3</sub>单晶钙钛矿太阳能电池

2016年,Bakr等<sup>[10]</sup>使用空化非对称结晶法制备的MAPbBr<sub>3</sub>单晶太阳能电池(图3(a)),实现了

6.53%的PCE(图3(b))。此后,Kuang等<sup>[12]</sup>制备了结构为FTO/TiO<sub>2</sub>/MAPbBr<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Au的电池,PCE为7.11%。到目前为止,还没有开发出效率超过10%的MAPbBr<sub>3</sub>单晶太阳能电池。MAPbBr<sub>3</sub>单晶性能差的一个可能原因是它们的带隙

(2.3 eV)较大,与理想带隙失配<sup>[36]</sup>。较大的带隙会限制光吸收和光生载流子生成的效率<sup>[37-38]</sup>。

#### 4.2 MAPbI<sub>3</sub>单晶钙钛矿太阳能电池

通过比较 MAPbBr<sub>3</sub> 和 MAPbBr<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub> 单晶,发现碘离子会降低钙钛矿材料中深能级缺陷密度,因而更多的研究集中在 MAPbI<sub>3</sub> 单晶太阳能电池上<sup>[39]</sup>。Li 等<sup>[40]</sup>在 FTO/TiO<sub>2</sub> 基底上生长 MAPbI<sub>3</sub> 单晶薄片,器件的 PCE 为 8.78%<sup>[41]</sup>。Huang 等<sup>[15]</sup>用疏水性 PTAA 覆盖 ITO 基底,使用空间限制升温法获得 MAPbI<sub>3</sub> 单晶(图 3(c)),器件实现了 16.1% 的 PCE。通过在单晶上涂覆 MAI 层钝化表面缺陷后,PCE 进一步提高到 17.8%。Liu 等<sup>[18]</sup>利用商业单晶硅线切割技术获得 190 μm 厚的 MAPbI<sub>3</sub> 晶片(图 3(d)),器件 PCE 达到 4%。Bakr 等<sup>[42]</sup>通过空间限制升温法生长 20 μm 厚的 MAPbI<sub>3</sub> 单晶,PCE 达到 21.09%。2020 年,Bakr 等<sup>[42]</sup>还提出一种改进的低温升温法,限制 MAI 从晶体结构中逸出,器件实现了 21.93% 的 PCE(图 3(e))。

由于钙钛矿单晶的缺陷主要分布在表面或界面处,高表面缺陷密度为离子迁移提供大量通道,导致迟滞并加速反向偏压引起的器件退化<sup>[43]</sup>。此外,钙钛矿单晶表面会发生水合反应<sup>[44]</sup>。Chen 等<sup>[45]</sup>利用噻吩聚合物 P3HT 来钝化 PTAA/钙钛矿

界面处的未配位 Pb<sup>2+</sup>,结构为 ITO/PTAA:P3HT/MAPbI<sub>3</sub>/Au 的器件获得了 22.1% 的 PCE。该器件在老化 1 000 h 后保持 90% 以上的初始效率。Chen 等<sup>[46]</sup>使用双功能分子 MDMS 中的硫原子与 MAPbI<sub>3</sub> 单晶表面裸露的 Pb<sup>2+</sup> 配位,交联的硅烷分子在晶体表面,增强材料和器件的湿度稳定性,器件实现了 22.2% 的 PCE。MDMS 改性器件在存储 950 h 后仍保持 90% 的原始效率。

溶液法制备的钙钛矿单晶薄片的表面往往会有残留溶液转化为多晶和杂质,从而降低晶体表面的质量和性能<sup>[47-48]</sup>。Chen 等<sup>[49]</sup>使用两亲性长链有机胺十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)的亲水基团与钙钛矿表面相互作用,其疏水基团向外,使晶体表面自发去除残留溶液。基于 FA<sub>0.2</sub>MA<sub>0.8</sub>PbI<sub>3</sub> 单晶电池具有 23.4% 的 PCE。

PTAA 的疏水性可加速离子扩散、促进晶体生长,但 PTAA 的载流子迁移率较低,限制了电荷的传输效率。Bakr 等<sup>[50]</sup>使用亲水性自组装单分子层 MeO-2PACz,MeO-2PACz 的 MeO 基团中的 H 原子和钙钛矿单晶表面的 I 原子形成氢键。与具有更大空间封闭分子结构的 PTAA 相比,MeO-2PACz 与钙钛矿表面的结合更强,提高了单晶薄片与基质的粘附性。

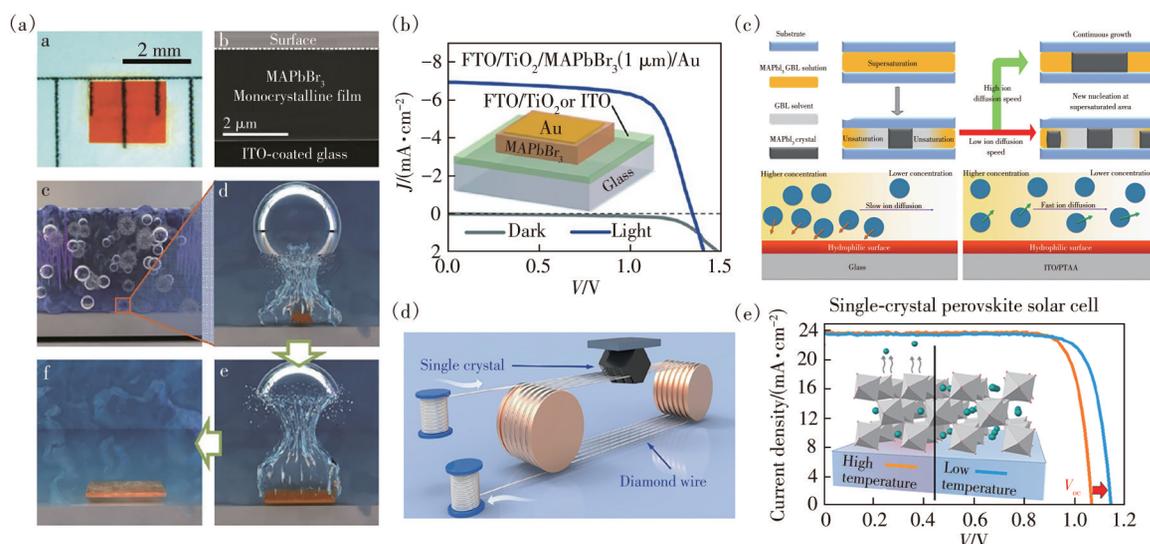


图3 钙钛矿单晶的制备方法和器件  $J$ - $V$  图。(a) MAPbBr<sub>3</sub> 单晶照片和截面 SEM 图像以及整个晶体生长过程说明<sup>[10]</sup>; (b) 单晶电池的  $J$ - $V$  曲线<sup>[10]</sup>; (c) 空间限制法制备钙钛矿单晶示意图<sup>[15]</sup>; (d) 晶片切割过程示意图<sup>[18]</sup>; (e) MAI 在高温和低温结晶下从 MAPbI<sub>3</sub> 单晶膜中逸出示意图<sup>[42]</sup>

Fig.3 Preparation methods of perovskite single crystals and  $J$ - $V$  curves of the devices. (a) Photograph and cross-sectional SEM image of the MAPbBr<sub>3</sub> single crystal as well as the illustration of the entire crystal growth process<sup>[10]</sup>. (b) Dark and illuminated  $J$ - $V$  curves of FTO-based solar cells<sup>[10]</sup>. (c) A schematic illustration for the space-confined method to grow perovskite single crystals<sup>[15]</sup>. (d) The schematic illustration of the wafer slicing process<sup>[18]</sup>. (e) Schematic illustration of MAI escape from MAPbI<sub>3</sub> single crystal films at high-temperature and low-temperature crystallization<sup>[42]</sup>

### 4.3 混合离子单晶钙钛矿太阳能电池

为了提升单晶  $\text{MAPbI}_3$  的稳定性并降低其带隙,研究人员提出用  $\text{FA}^+$  代替  $\text{MA}^+$  等以降低钙钛矿带隙。Alsalloum 等<sup>[51]</sup> 基于  $\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.4}\text{PbI}_3$  实现了 22.8% 的 PCE, 如图 4(a)。  $\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.4}\text{PbI}_3$  相对于多晶  $\text{FAPbI}_3$  具有更显著的红移, 这有助于单晶器件更有效地吸收太阳光谱(图 4(b))<sup>[10]</sup>。  $\text{FA}^+$  离子的引入能够降低结晶温度并限制  $\text{MA}^+$  的逸出。Bakr 等<sup>[50]</sup> 在亲水性自组装单分子层 MeO-2PACz 上生长  $\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.4}\text{PbI}_3$  单晶, 制备的反式器件具有 23.1% 的 PCE。基于 MeO-2PACz 的器件在 730 h 后保持原始效率的 75%。Xu 等<sup>[52]</sup> 基于溶液的光刻辅助外延生长和转移方法在基底上制备钙钛矿单晶, 并精确控制其厚度、面积和成分梯度(图 4(c))。基于  $2\ \mu\text{m}$  厚度的  $\text{MAPb}_{0.5+x}\text{Sn}_{0.5-x}\text{I}_3$  单晶柔性器件能

够产生 20.04% 的 PCE。该单晶柔性器件在 11 个月后可保持 90% 的原始效率。为克服 MA 的局限性, Bakr 等<sup>[53]</sup> 通过调节升温法过程中的温度斜率生长  $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.95}\text{PbI}_3$  单晶(图 4(d)) 并获得了 PCE 为 24.29% 的单晶电池器件, 其在  $53\ ^\circ\text{C}$  下经过 900 h 后仍保持 90% 的初始效率。

此外, 还有在 A 位掺杂的基础上继续对 X 位掺杂的研究。Zhou 等<sup>[54]</sup> 通过 PDMS 辅助的缓慢蒸发法制备  $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$  晶体, 如图 4(e), 该器件能够获得 12.18% 的 PCE。Kuang 等<sup>[55]</sup> 利用溶液降温结晶法制备  $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{Pb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  单晶, 器件获得 18.3% 的 PCE, 未封装老化 2 000 h 后保持 83% 的初始 PCE。表 1 总结了由空间限制升温法制备的垂直结构 Pb 基单晶电池的器件结构和效率。

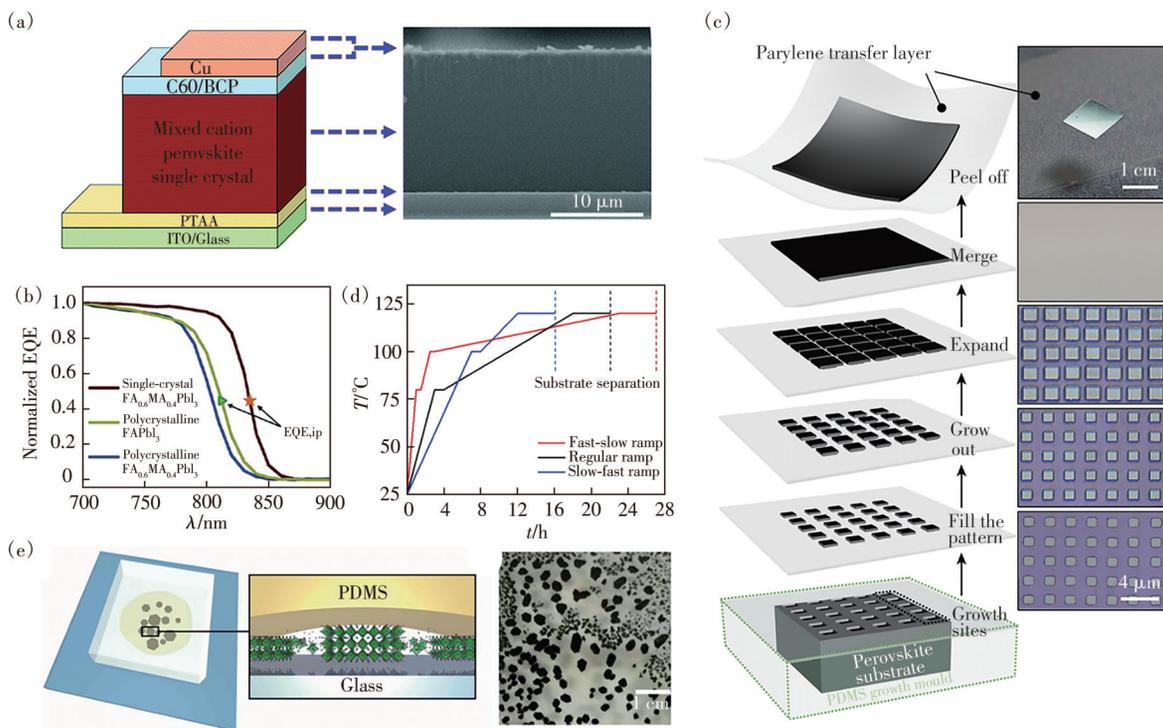


图 4 混合钙钛矿单晶的制备方法和机理分析图。(a)  $\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.4}\text{PbI}_3$  单晶器件的结构和截面 SEM 图<sup>[51]</sup>; (b)  $\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.4}\text{PbI}_3$  单晶的 EQE 光谱<sup>[10,51]</sup>; (c) 单晶钙钛矿薄膜基于溶液的外延生长、合并和转移过程示意图(左)和相应的光学图像(右)<sup>[52]</sup>; (d)  $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.95}\text{PbI}_3$  单晶结晶方法的温度分布<sup>[53]</sup>; (e) PDMS 辅助的缓慢蒸发法以降低蒸发速率<sup>[54]</sup>

Fig. 4 Preparation methods and mechanism analysis diagrams of hybrid perovskite single crystals. (a) The device structure and the corresponding cross-sectional SEM image of the  $\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.4}\text{PbI}_3$  single crystal devices<sup>[51]</sup>. (b) EQE spectra of single crystal  $\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.4}\text{PbI}_3$  compared with polycrystalline  $\text{FAPbI}_3$  and  $\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.4}\text{PbI}_3$  devices<sup>[10,51]</sup>. (c) Schematics (left) and corresponding optical images (right) showing the solution-based epitaxial growth, merging and transferring processes of the single-crystal perovskite thin film<sup>[52]</sup>. (d) Temperature profile of crystallization methods for  $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.95}\text{PbI}_3$  single-crystal<sup>[53]</sup>. (e) Schematic illustration solvent evaporation method covering PDMS to slow down the evaporation rate<sup>[54]</sup>

表1 由空间限制升温法制备的垂直结构Pb基单晶钙钛矿太阳能电池参数总结

Tab. 1 Summary of parameters for Pb-based single-crystal perovskite solar cells with lateral structure by space-limited ITC method

Device structure	PCE/%	Ref.
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI <sub>3</sub> /PCBM/Ag	4.4	[56]
FTO/TiO <sub>2</sub> /MAPbBr <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Ag	7.11	[12]
ITO/PTAA/MAPbI <sub>3</sub> /PC <sub>61</sub> BM/C <sub>60</sub> /BCP/Cu	17.2	[57]
ITO/PTAA/MAPbI <sub>3</sub> /C <sub>60</sub> /BCP/Cu	21.09	[14]
ITO/PTAA:P3HT/MAPbI <sub>3</sub> /C <sub>60</sub> /BCP/Au	22.1	[45]
ITO/PTAA/MAPbI <sub>3</sub> /MDMS/C <sub>60</sub> /BCP/Cu	22.2	[46]
ITO/PTAA/FA <sub>0.6</sub> MA <sub>0.4</sub> PbI <sub>3</sub> /C <sub>60</sub> /BCP/Cu	22.8	[51]
ITO/MeO-2PACz/FA <sub>0.6</sub> MA <sub>0.4</sub> PbI <sub>3</sub> /C <sub>60</sub> /BCP/Cu	23.1	[50]
ITO/PTAA/FA <sub>0.2</sub> MA <sub>0.8</sub> PbI <sub>3</sub> /C <sub>60</sub> /BCP/Cu	23.4	[49]
ITO/MeO-2PACz/Cs <sub>0.05</sub> FA <sub>0.95</sub> PbI <sub>3</sub> /C <sub>60</sub> /BCP/Cu	24.29	[53]

## 5 非铅基单晶钙钛矿太阳能电池

### 5.1 Sn基单晶钙钛矿太阳能电池

Sn<sup>2+</sup>具有与Pb<sup>2+</sup>类似的孤对电子结构,并且Sn基钙钛矿比含铅材料更环境友好<sup>[58-59]</sup>。而且其较窄的带隙也使其能够更好地覆盖太阳能谱,故其理论PCE比Pb基钙钛矿更高<sup>[60-61]</sup>。由于Pb的6s轨道中的电子具有镧系收缩效应的惰性成对效应<sup>[62]</sup>,相比之下这种效应在Sn中并不存在,因此Sn<sup>2+</sup>倾向于失去在5s轨道上的两个活跃电子,导致Sn<sup>2+</sup>氧化为Sn<sup>4+</sup>。这是由于完全占据的4d轨道电子对于电磁屏蔽作用较低,进而导致产生相变和缺陷<sup>[62-64]</sup>。Sawtell等<sup>[65]</sup>通过XRD证明四方相B-γ-CsSnI<sub>3</sub>在空气中与氧气和水接触后最终形成

立方相Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>,这是由于Sn<sup>2+</sup>的氧化会从根本上破坏CsSnI<sub>3</sub>钙钛矿结构的电荷中性并导致相变。Sn基钙钛矿与氧气接触会使Sn<sup>2+</sup>氧化为Sn<sup>4+</sup>,导致高缺陷密度<sup>[66]</sup>。同时,Sn<sup>4+</sup>成为电子缺陷位点,并引起非辐射复合,严重恶化光伏性能<sup>[67]</sup>。Yao等<sup>[68]</sup>开发了一种名为局部温度降低诱导结晶的新型工艺,用于制备110 μm厚的MASnI<sub>3</sub>单晶晶片,该晶片具有良好的结晶性和较好的取向性,同时具有1.21 eV的带隙,与MAPbI<sub>3</sub>单晶相比,MASnI<sub>3</sub>晶片显示出扩展的吸收光谱和红移的光致发光峰。

用FA<sup>+</sup>取代部分MA<sup>+</sup>可以减少Sn<sup>2+</sup>的氧化<sup>[69]</sup>,而且FA<sup>+</sup>与无机基质之间增强的氢键使得FASnI<sub>3</sub>具有更好的热稳定性,可以在200 °C以上的温度

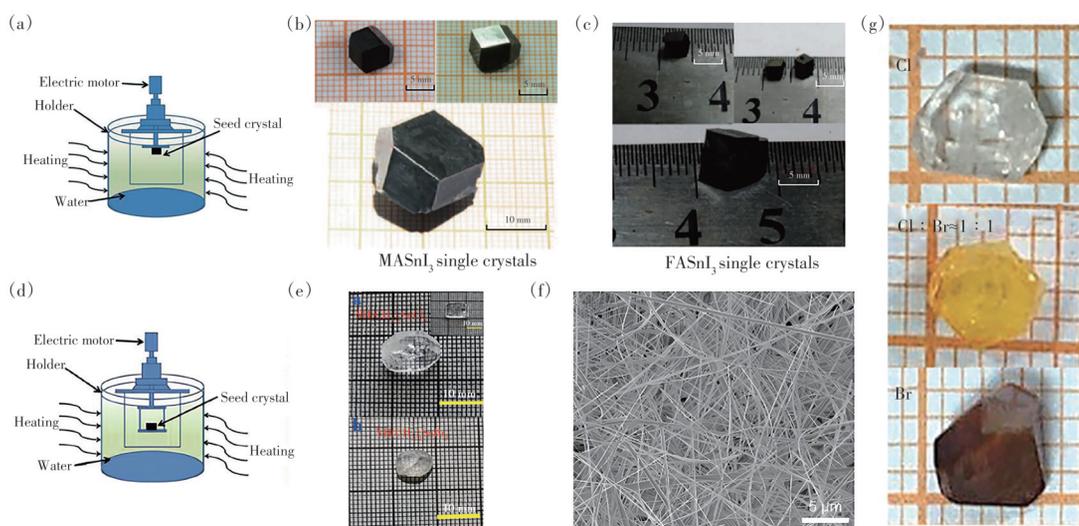


图5 锡基钙钛矿单晶的制备方法和单晶示意图。(a)顶部籽晶法设备示意图<sup>[81]</sup>;(b)MASnI<sub>3</sub>单晶<sup>[72]</sup>;(c)FASnI<sub>3</sub>单晶<sup>[72]</sup>;(d)底部籽晶法设备示意图<sup>[81]</sup>;(e)NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub>和NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnBr<sub>3</sub>单晶<sup>[73]</sup>;(f)生长在玻璃基底上的CsSnI<sub>3</sub>纳米线阵列的SEM图像<sup>[77]</sup>;(g)Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub>单晶的照片

Fig.5 Preparation methods and schematic diagrams of Sn-based perovskite single crystals. (a)Schematic illustrations for top-seeded solution growth equipment<sup>[81]</sup>. (b)MASnI<sub>3</sub> single crystals<sup>[72]</sup>. (c)FASnI<sub>3</sub> single crystals<sup>[72]</sup>. (d)Schematic illustrations for bottom-seeded solution growth equipment<sup>[81]</sup>. (e)NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub> and NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnBr<sub>3</sub> single-crystals<sup>[73]</sup>. (f)Scanning electron microscopy image of CsSnI<sub>3</sub> nanowire arrays grown on glass substrate<sup>[77]</sup>. (g)Photographs of Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> single crystals

下退火<sup>[70]</sup>。此外,FA<sup>+</sup>的离子尺寸比MA<sup>+</sup>大,导致FASnI<sub>3</sub>中空位的形成能高。因此,FASnI<sub>3</sub>具有较低的缺陷密度和更弱的氧化性<sup>[71]</sup>。Dang等<sup>[72]</sup>使用顶部籽晶法制备了大小为20 mm×16 mm×10 mm和8 mm×6 mm×5 mm且有黑色光泽的MASnI<sub>3</sub>和FASnI<sub>3</sub>单晶,如图5(a)~(c)。XPS测试发现FASnI<sub>3</sub>单晶比MASnI<sub>3</sub>表现出更好的稳定性。除MA<sup>+</sup>和FA<sup>+</sup>外,研究人员还探索了其他A位有机阳离子。Tao等<sup>[73]</sup>通过底部籽晶法制备了尺寸分别为13 mm×8 mm×6 mm和8 mm×6 mm×4 mm的无色NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnBr<sub>3</sub>和NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub>单晶,如图5(d)、(e)。XPS测量表明,NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnX<sub>3</sub>(X=Cl或Br)单晶暴露在空气中一个月后Sn元素的氧化态未发生变化。

除有机阳离子外,研究人员还探索了基于无机A位阳离子Cs<sup>+</sup>的Sn基钙钛矿单晶。由于Sn<sup>2+</sup>的强路易斯(Lewis)酸性,CsSnI<sub>3</sub>的成核过程比在DMF和DMSO等极性溶剂中SnI<sub>2</sub>的溶解/沉淀过程要快得多<sup>[74-75]</sup>。因此,为制备CsSnI<sub>3</sub>单晶,必须具备足够低的溶剂蒸发速率以抑制SnI<sub>2</sub>的沉淀速率。Chung等<sup>[76]</sup>利用改进的垂直布里奇曼法制备了γ-CsSnI<sub>3</sub>单晶,直接带隙为1.3 eV。Wang等<sup>[77]</sup>使用一种有效的低温溶液方法,以超低的蒸发速率成功地制备高质量的CsSnI<sub>3</sub>纳米线,如图5(f),器件实现了11.7%的PCE。

结构为A<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub>(X=Cl, Br, I)的钙钛矿在空气中稳定性较高,并且保持高对称性立方结构<sup>[78]</sup>。通过调节卤素成分可以改变A<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub>的吸收范围<sup>[79]</sup>。Zhou等<sup>[80]</sup>制备了一系列毫米大小的无铅Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub>单晶,如图5(g)。随着Br/Cl比例的增加,单晶不断从透明变为黄色,最后变为暗红色。其反射光谱显示出逐渐红移的吸收边缘,这与单晶的体色变化很好地匹配<sup>[80]</sup>。

尽管现阶段Sn基钙钛矿单晶电池的PCE已超过11%,但其性能和稳定性仍落后于Pb基单晶电池。主要瓶颈在于Sn<sup>2+</sup>很容易氧化成Sn<sup>4+</sup>,从而进一步产生大量的Sn<sup>2+</sup>空位和高密度缺陷态。然而,由于Sn基钙钛矿的毒性小、带隙窄,Sn基单晶钙钛矿电池仍然具有更广泛的研究潜力和实用价值。

## 5.2 A<sub>2</sub>B<sup>I</sup>B<sup>III</sup>X<sub>6</sub>型单晶钙钛矿太阳能电池

除典型的Pb基和Sn基ABX<sub>3</sub>钙钛矿之外,A<sub>2</sub>B<sup>I</sup>B<sup>III</sup>X<sub>6</sub>型双钙钛矿也因其出色的性能而得到研究<sup>[82-84]</sup>。Bi<sup>3+</sup>具有类似于Pb<sup>2+</sup>的6s<sup>2</sup>6p<sup>0</sup>电子构型,

这对于高光吸收和长载流子寿命非常重要<sup>[85]</sup>。由于类似的电子结构和接近的电负性,理论预测Bi基钙钛矿将表现出与Pb基钙钛矿等效的半导体特性<sup>[86-88]</sup>。Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>在室温下有着Fm $\bar{3}$ m空间群的正方晶系,其导带最低点(CBM)主要来自L点处Bi 6p-Br 4p反键态,而价带最高点(VBM)来自X点处Ag 4d-Br 4p反键态,如图6(a)、(b)所示<sup>[89]</sup>。

由于Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>的稳定性和无毒优势,Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>单晶太阳能电池的发展仍值得探索。Karunadasa等<sup>[82]</sup>合成了间接带隙为1.95 eV和激子寿命高达600 ns的Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>单晶,如图6(c)。Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>的光致发光光谱在室温下表现出一个以1.87 eV为中心的宽峰<sup>[82]</sup>。

此后,Pan等<sup>[90]</sup>采用溶液法制备Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>。Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>双钙钛矿晶体在生长过程中存在离子无序进而破坏对称性,热退火和表面处理可以消除这些缺陷并有效提高晶体的电阻率<sup>[90]</sup>。Zhang等<sup>[91]</sup>通过慢速冷却添加30%乙酸钠的溶液来制备13 mm的Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>单晶。Hany等<sup>[92]</sup>研究表明,Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>单晶的电阻率大于10<sup>10</sup> Ω·cm,费米能级高于价带0.788 eV,两个近带隙能量分别为1.917 eV和2.054 eV。Keshavarz等<sup>[93]</sup>使用碱金属取代来调控Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>单晶的结构和性能。在保持带隙不变的情况下,室温下载流子复合的寿命增加三倍。Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>单晶带隙较大,影响对低能光子的吸收<sup>[94]</sup>。但Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>单晶的优异性能使其在光电探测器方面效果显著<sup>[95]</sup>。Dang等<sup>[96]</sup>报道,基于Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>单晶/Ag电极的探测器在空气中5 V偏压及400 nm照明下能够显示出0.9 mA·W<sup>-1</sup>的响应率和(1.38~2.66)×10<sup>9</sup> Jones的比探测率。

除了Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>单晶,Cs<sub>2</sub>AgSbBr<sub>6</sub>和Cs<sub>2</sub>AgSbCl<sub>6</sub>单晶钙钛矿也有不错的光伏应用前景。Cheetham等<sup>[97]</sup>通过水热法合成Cs<sub>2</sub>AgSbBr<sub>6</sub>单晶。图6(d)、(e)展示了Cs<sub>2</sub>AgSbBr<sub>6</sub>的能带结构,导带底部主要由L点的Sb 5p-Br 4p反键相互作用主导,价带顶部主要由X点的Ag 4d和Br 4p轨道相互作用产生。与Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>不同,Cs<sub>2</sub>AgSbBr<sub>6</sub>的CBM中Sb<sup>3+</sup> 5p-Br 4p反键态比Bi<sup>3+</sup> 6p-Br 4p态低得多,导致较小的带隙,可以通过Cl取代Cs<sub>2</sub>AgSbBr<sub>6</sub>中的Br形成更稳定的Cs<sub>2</sub>AgSbCl<sub>6</sub>单晶<sup>[98]</sup>。

上述的Bi基和Sb基A<sub>2</sub>B<sup>I</sup>B<sup>III</sup>X<sub>6</sub>型钙钛矿单晶的带隙通常大于光伏理想带隙(1.1~1.4 eV),这

限制了钙钛矿层对低能光子的吸收<sup>[94]</sup>。金属掺杂/合金化可以调节带隙,改变带隙特性,打破奇偶禁阻跃迁,并增加电子维度<sup>[99]</sup>。在 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ru}^{3+}$ 合金化的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶中引入一个亚带隙,其吸

收范围分别扩展至1 350 nm和1 200 nm<sup>[100-101]</sup>。此外,改变原子排列可以有效地改变半导体的能带结构<sup>[102-103]</sup>,将 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 中Ag-Bi的排列变为无序调节其能带结构<sup>[104]</sup>。

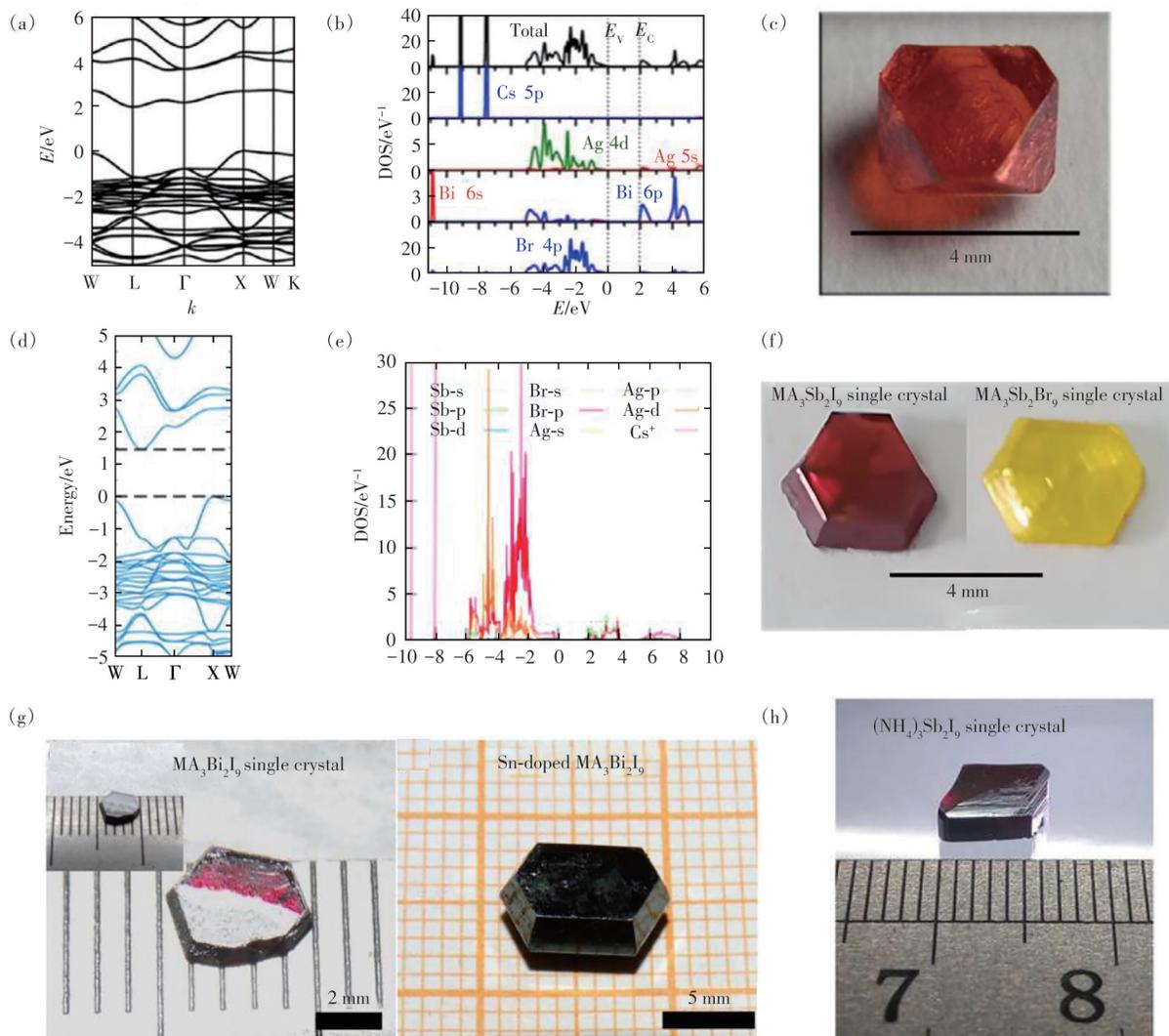


图6 双钙钛矿单晶的理论计算和图片。(a)~(b)理论计算 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的能带结构及其总态密度和投影态密度<sup>[89]</sup>; (c) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶的照片<sup>[82]</sup>; (d) $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 的计算电子能带结构<sup>[97]</sup>; (e) $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ 的投影态密度<sup>[97]</sup>; (f) $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (暗红色)和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (浅黄色)单晶<sup>[105]</sup>; (g) $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和Sn掺杂的 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 单晶<sup>[106]</sup>; (h) $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶<sup>[107]</sup>

Fig.6 Photographs and theoretical computational methods graphs of double perovskite single crystals. Band structures(a) and total and projected density of states(b) of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  calculated with the theoretical computational methods<sup>[90]</sup>. (c) Photograph of a single crystal of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ <sup>[83]</sup>. Calculated electronic band structures(d) and projected density of states(e) of  $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ <sup>[98]</sup>. (f)  $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (dark red) and  $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  (light yellow) single crystals<sup>[105]</sup>. (g)  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  and Sn-doped  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  single crystals<sup>[106]</sup>. (h)  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  single crystal<sup>[107]</sup>

### 5.3 $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ 型单晶钙钛矿太阳能电池

由于 $\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Sb}^{3+}$ 是等电子离子, $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ 与 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ 具有相似的光电特性。Han等<sup>[105]</sup>制备了长度约为4 mm、厚度约为1.5 mm的 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 和 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 单晶,如图6(f)。 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶显示出

低的缺陷态密度( $2.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ )、高的电荷载流子迁移率( $12.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )和长的电荷载流子扩散长度( $3.0 \mu\text{m}$ )。基于 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 单晶的光电探测器在460 nm的单色光源照射下,器件呈现出 $40 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的 $R$ 、约 $10^{12}$  Jones的 $D^*$ 和小于1 ms的响

应时间。Ju 等<sup>[106]</sup>通过水热法制备了尺寸约为 3~5 mm 的黑色光亮的  $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  和 Sn 掺杂的  $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  单晶,如图 6(g)。Sn 掺杂的  $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  的吸收谱比  $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  更宽,表明存在显著的红移吸收峰。此外,Zuo 等<sup>[107]</sup>通过 AVC 制备了厚度为 2.1 mm、长度为 5.7 mm 的  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  单晶,如图 6(h)。McCall 等<sup>[108]</sup>使用 Bridgman 法合成带隙分别为 1.89 eV 和 2.03 eV 的  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  和  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  单晶。具有低维结构的  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$  型钙钛矿通常表现出较大的带隙和低载流子迁移率。基于该类材料的光伏器件性能相对较低,如  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  单晶钙钛矿太阳能电池的最高 PCE 仅为 3.17%<sup>[109]</sup>。

## 6 钙钛矿单晶相关限制的解决策略

### 6.1 厚度优化

与钙钛矿多晶薄膜相比,钙钛矿单晶具有更大的厚度,提高了材料的光吸收能力<sup>[11,30]</sup>。然而,厚度过大导致载流子在有效分离和收集之前发生复合,进而降低器件性能<sup>[110-111]</sup>。相反,对于几百纳米厚的多晶薄膜而言,载流子在材料深度上的快速传输是最为有效的。因此,制备基于钙钛矿单晶的高效器件的前提是将厚度降低到与载流子扩散长度相适应的范围内<sup>[40,112]</sup>。除了调节钙钛矿单晶的厚度之外,另一个策略是在单晶内部或在其与电荷提取层的界面上形成内建电场,增强电荷载流子解离<sup>[12]</sup>。这是因为激子分离受结合能的控制,而这可以通过引入额外的内置电场来控制<sup>[113]</sup>。

### 6.2 缺陷钝化

和钙钛矿多晶薄膜类似,钙钛矿单晶体相缺陷密度较低,表面缺陷态更高<sup>[43,114-116]</sup>。钙钛矿单晶表面上的这些缺陷可能源于晶体生长和加工,导致局部电子能带结构畸变,从而限制该区域内载流子传输。制备钙钛矿单晶过程中单晶表面的残余溶液使其溶解、切割造成的表面损伤、晶体与盖板或基板之间晶格常数和热膨胀系数不匹配造成的表面应力,以及环境中水影响<sup>[30,117-118]</sup>。从目前已有的钙钛矿多晶薄膜表面钝化方法中寻找用于钙钛矿单晶的表面钝化方法是一种捷径,如非化学计量比、接触面钝化、富勒烯表面钝化、配位键合以及离子键合<sup>[119-121]</sup>。

### 6.3 稳定性提升

钙钛矿单晶的稳定性受组分影响较大。Wang 等<sup>[122]</sup>研究发现,  $\text{FA}_{1-x-y}\text{MA}_x\text{Cs}_y\text{PbI}_{3-z}\text{Br}_z$  单晶中添加 5% 的 MA 可以显著增加光生载流子的寿

命,而过量的 MA 会降低耐湿性。同时,引入 Cs 和 Br 使晶格收缩,改善晶格稳定性,但过量的 Cs 和 Br 可能导致相分离。基于此,Liu 团队<sup>[123]</sup>发现 FAH 可以有效地减少前驱液中导致相分离的碘化物氧化和阳离子去质子化,获得更为稳定的  $\text{FA}_{0.9}\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.05}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$  单晶。

## 7 总 结

钙钛矿单晶因其较低的缺陷、更好的光伏性能、更高的湿度稳定性和抗离子迁移性,在光伏领域中展现出巨大潜力。尽管如此,其效率仍落后于多晶薄膜太阳能电池。未来的研究可以重点从以下几方面思考:

首先,  $\text{MAPbI}_3$  单晶的带隙较宽、稳定性较差,而窄带隙  $\text{FAPbI}_3$ 、 $\text{FASnI}_3$  等组分单晶材料的热力学稳定性较差且容易相变。制备混合离子卤化物钙钛矿单晶是进一步提高电池效率的有效策略。目前,基于混合阳离子  $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.95}\text{PbI}_3$  单晶钙钛矿的器件效率已经达到 24.29%<sup>[53]</sup>。

其次,钙钛矿单晶薄片多是通过溶液法制备,而该方法很难制备大尺寸的钙钛矿单晶。并且现有方法制备的单晶厚度通常大于其载流子扩散长度,导致载流子复合从而降低器件效率。因此,可基于空间限制法进行开发改进,以实现可控微米级或百纳米级厚度的单晶的大批量制备。

再次,钙钛矿单晶的高表面缺陷会严重限制器件性能,需开发有效的表面钝化技术,例如引入 Lewis 酸、Lewis 碱或有机阳离子来钝化晶体表面未配位的  $\text{X}^-$  或  $\text{Pb}^{2+}$  缺陷。同时,还应重点关注低温生长,以避免钙钛矿单晶由于温度变化范围大而形成缺陷和应变<sup>[42]</sup>。

最后,在无铅钙钛矿领域,Sn 基单晶钙钛矿器件效率和稳定性仍需提高<sup>[77]</sup>。寻找新的钙钛矿结构也是一个重要方向,候选材料的结构稳定性可以通过新的容忍因子  $\tau$ <sup>[124]</sup>、八面体因子  $\mu$ <sup>[125]</sup> 和 DFT 计算的分解能来评估,进而指导实验合成。

我们相信,通过开发和探索新型钙钛矿单晶组分、晶体生长技术、晶体后处理方法、器件界面工程以及优化器件制备工艺等方面的创新,单晶钙钛矿在光伏领域将有较好的应用前景。

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.20240037>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] WANG Q, ZHENG X P, DENG Y H, *et al.* Stabilizing the  $\alpha$ -phase of CsPbI<sub>3</sub> perovskite by sulfobetaine zwitterions in one-step spin-coating films [J]. *Joule*, 2017, 1(2): 371-382.
- [ 2 ] ZUO C T, DING L M. Drop-casting to make efficient perovskite solar cells under high humidity [J]. *Angew. Chem.*, 2021, 133(20): 11342-11346.
- [ 3 ] DENG Y H, PENG E, SHAO Y C, *et al.* Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8(5): 1544-1550.
- [ 4 ] TAN Q, LI Z N, LUO G F, *et al.* Inverted perovskite solar cells using dimethylacridine-based dopants [J]. *Nature*, 2023, 620(7974): 545-551.
- [ 5 ] JIANG Q, ZHAO Y, ZHANG X W, *et al.* Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(7): 460-466.
- [ 6 ] BAI Y, LIN Y, REN L, *et al.* Oligomeric silica-wrapped perovskites enable synchronous defect passivation and grain stabilization for efficient and stable perovskite photovoltaics [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(6): 1231-1240.
- [ 7 ] WENGER B, NAYAK P K, WEN X M, *et al.* Consolidation of the optoelectronic properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite single crystals [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 590.
- [ 8 ] CHEN L, TAN Y Y, CHEN Z X, *et al.* Toward long-term stability: single-crystal alloys of cesium-containing mixed cation and mixed halide perovskite [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(4): 1665-1671.
- [ 9 ] YAN J K, LI H J, ALDAMASY M H, *et al.* Advances in the synthesis of halide perovskite single crystals for optoelectronic applications [J]. *Chem. Mater.*, 2023, 35(7): 2683-2712.
- [ 10 ] PENG W, WANG L F, MURALI B, *et al.* Solution-grown monocrystalline hybrid perovskite films for hole-transporter-free solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(17): 3383-3390.
- [ 11 ] LIU Y C, ZHANG Y X, YANG Z, *et al.* Thinness- and shape-controlled growth for ultrathin single-crystalline perovskite wafers for mass production of superior photoelectronic devices [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(41): 9204-9209.
- [ 12 ] RAO H S, CHEN B X, WANG X D, *et al.* A micron-scale laminar MAPbBr<sub>3</sub> single crystal for an efficient and stable perovskite solar cell [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(37): 5163-5166.
- [ 13 ] GU Z K, HUANG Z D, LI C, *et al.* A general printing approach for scalable growth of perovskite single-crystal films [J]. *Sci. Adv.*, 2018, 4(6): eaat2390.
- [ 14 ] CHEN Z L, TUREDI B, ALSALLOUM A Y, *et al.* Single-crystal MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells exceeding 21% power conversion efficiency [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(6): 1258-1259.
- [ 15 ] CHEN Z L, DONG Q F, LIU Y, *et al.* Thin single crystal perovskite solar cells to harvest below-bandgap light absorption [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 1890.
- [ 16 ] SCHLIPF J, ASKAR A M, PANTLE F, *et al.* Top-down approaches towards single crystal perovskite solar cells [J]. *Sci. Rep.*, 2018, 8(1): 4906.
- [ 17 ] LIU Y C, SUN J K, YANG Z, *et al.* 20-mm-Large single-crystalline formamidinium-perovskite wafer for mass production of integrated photodetectors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(11): 1829-1837.
- [ 18 ] LIU Y C, REN X D, ZHANG J, *et al.* 120 mm single-crystalline perovskite and wafers: towards viable applications [J]. *Sci. China Chem.*, 2017, 60(10): 1367-1376.
- [ 19 ] LV Q R, LIAN Z P, HE W H, *et al.* A universal top-down approach toward thickness-controllable perovskite single-crystalline thin films [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(16): 4464-4470.
- [ 20 ] ZHANG Y, HUANG F Q, MI Q X. Preferential facet growth of methylammonium lead halide single crystals promoted by halide coordination [J]. *Chem. Lett.*, 2016, 45(8): 1030-1032.
- [ 21 ] DETCHPROHM T, HIRAMATSU K, AMANO H, *et al.* Hydride vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using a ZnO buffer layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61(22): 2688-2690.
- [ 22 ] WANG Y P, SUN X, CHEN Z Z, *et al.* High-temperature ionic epitaxy of halide perovskite thin film and the hidden carrier dynamics [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(35): 1702643.
- [ 23 ] CHEN J, MORROW D J, FU Y P, *et al.* Single-crystal thin films of cesium lead bromide perovskite epitaxially grown on metal oxide perovskite (SrTiO<sub>3</sub>) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(38): 13525-13532.

- [ 24 ] ZHUMEKENOV A A, BURLAKOV V M, SAIDAMINOV M I, *et al.* The role of surface tension in the crystallization of metal halide perovskites [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(8): 1782-1788.
- [ 25 ] KIM J Y, LEE J W, JUNG H S, *et al.* High-efficiency perovskite solar cells [J]. *Chem. Rev.*, 2020, 120(15): 7867-7918.
- [ 26 ] MURUGAN P, HU T, HU X T, *et al.* Advancements in organic small molecule hole-transporting materials for perovskite solar cells: past and future [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2022, 10(10): 5044-5081.
- [ 27 ] VASILOPOULOU M, SOULTATI A, FILIPPATOS P P, *et al.* Charge transport materials for mesoscopic perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(31): 11063-11104.
- [ 28 ] CAPITAINE A, SCIACCA B. Monocrystalline methylammonium lead halide perovskite materials for photovoltaics [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(52): 2102588.
- [ 29 ] PARK J, BAK Y E, LEE L, *et al.* Interdigitated hierarchical integration of an efficient lateral perovskite single-crystal solar cell [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(7): 1882-1889.
- [ 30 ] DONG Q F, FANG Y J, SHAO Y C, *et al.* Electron-hole diffusion lengths > 175  $\mu\text{m}$  in solution-grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6225): 967-970.
- [ 31 ] YE T, FU W F, WU J K, *et al.* Single-crystalline lead halide perovskite arrays for solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4(4): 1214-1217.
- [ 32 ] DONG Q F, SONG J F, FANG Y J, *et al.* Lateral-structure single-crystal hybrid perovskite solar cells *via* piezoelectric poling [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(14): 2816-2821.
- [ 33 ] SONG Y L, BI W H, WANG A R, *et al.* Efficient lateral-structure perovskite single crystal solar cells with high operational stability [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 274.
- [ 34 ] HAQUE M A, TROUGHTON J, BARAN D. Processing-performance evolution of perovskite solar cells: from large grain polycrystalline films to single crystals [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(13): 1902762.
- [ 35 ] JIANG X M, FU X W, JU D X, *et al.* Designing large-area single-crystal perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(6): 1797-1803.
- [ 36 ] QUEISSER H J, HUBNER K, SHOCKLEY W. Diffusion along small-angle grain boundaries in silicon [J]. *Phys. Rev.*, 1961, 123(4): 1245-1254.
- [ 37 ] ZHANG L L, CUI S Y, GUO Q, *et al.* Anisotropic performance of high-quality  $\text{MAPbBr}_3$  single-crystal wafers [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(46): 51616-51627.
- [ 38 ] DING Y C, ZHAO X F, ZHAO Z E, *et al.* Strain-manipulated photovoltaic and photoelectric effects of the  $\text{MAPbBr}_3$  single crystal [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(46): 52134-52139.
- [ 39 ] VU T K O, LEE D U, LEE K S, *et al.* Defect states of organic lead halide single crystals grown by inverse-temperature crystallization [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 115(15): 153302.
- [ 40 ] CHEN Y X, GE Q Q, SHI Y, *et al.* General space-confined on-substrate fabrication of thickness-adjustable hybrid perovskite single-crystalline thin films [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(50): 16196-16199.
- [ 41 ] ZHAO J J, KONG G L, CHEN S L, *et al.* Single crystalline  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  self-grown on FTO/ $\text{TiO}_2$  substrate for high efficiency perovskite solar cells [J]. *Sci. Bull.*, 2017, 62(17): 1173-1176.
- [ 42 ] ALSALLOUM A Y, TUREDI B, ZHENG X P, *et al.* Low-temperature crystallization enables 21.9% efficient single-crystal  $\text{MAPbI}_3$  inverted perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(2): 657-662.
- [ 43 ] NI Z Y, BAO C X, LIU Y, *et al.* Resolving spatial and energetic distributions of trap states in metal halide perovskite solar cells [J]. *Science*, 2020, 367(6484): 1352-1358.
- [ 44 ] LEGUY A M A, HU Y H, CAMPOY-QUILES M, *et al.* Reversible hydration of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in films, single crystals, and solar cells [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(9): 3397-3407.
- [ 45 ] LI N, FENG A B, GUO X B, *et al.* Engineering the hole extraction interface enables single-crystal  $\text{MAPbI}_3$  perovskite solar cells with efficiency exceeding 22% and superior indoor response [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12(7): 2103241.
- [ 46 ] GUO X B, LI N, XU Y S, *et al.* Mitigating surface deficiencies of perovskite single crystals enables efficient solar cells with enhanced moisture and reverse-bias stability [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(22): 2213995.
- [ 47 ] LIANG Z Y, TIAN C, LI X X, *et al.* Organic-inorganic lead halide perovskite single crystal: from synthesis to applications [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(23): 4235.

- [48] KONG W C, WANG S W, LI F, *et al.* Ultrathin perovskite monocrystals boost the solar cell performance [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(34): 2000453.
- [49] LIU N Q, LI N, JIANG C K, *et al.* Perovskite single crystals with self-cleaning surface for efficient photovoltaics [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(9): e202314089.
- [50] ALMASABI K, ZHENG X P, TUREDI B, *et al.* Hole-transporting self-assembled monolayer enables efficient single-crystal perovskite solar cells with enhanced stability [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(2): 950-956.
- [51] ALSALLOUM A Y, TUREDI B, ALMASABI K, *et al.* 22.8%-Efficient single-crystal mixed-cation inverted perovskite solar cells with a near-optimal bandgap [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2021, 14(4): 2263-2268.
- [52] LEI Y S, CHEN Y M, ZHANG R Q, *et al.* A fabrication process for flexible single-crystal perovskite devices [J]. *Nature*, 2020, 583(7818): 790-795.
- [53] LINTANGPRADIPTO M N, ZHU H W, SHAO B Y, *et al.* Single-crystal methylammonium-free perovskite solar cells with efficiencies exceeding 24% and high thermal stability [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(11): 4915-4922.
- [54] HUANG Y, ZHANG Y, SUN J L, *et al.* The exploration of carrier behavior in the inverted mixed perovskite single-crystal solar cells [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, 5(14): 1800224.
- [55] CHEN B X, LI W G, RAO H S, *et al.* Large-grained perovskite films via  $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{Pb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  single crystal precursor for efficient solar cells [J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 264-270.
- [56] YUE H L, SUNG H H, CHEN F C. Seeded space-limited crystallization of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single-crystal plates for perovskite solar cells [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2018, 4(7): 1700655.
- [57] YANG C, YIN J, LI H, *et al.* Engineering surface orientations for efficient and stable hybrid perovskite single-crystal solar cells [J]. *ACS Energy Lett.*, 2022, 7(4): 1544-1552.
- [58] JIANG X Y, LI H S, ZHOU Q L, *et al.* One-step synthesis of  $\text{SnI}_2 \cdot (\text{DMSO})_x$  adducts for high-performance tin perovskite solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(29): 10970-10976.
- [59] 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.
- [60] STOUMPOS C C, MALLIAKAS C D, KANATZIDIS M G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties [J]. *Inorg. Chem.*, 2013, 52(15): 9019-9038.
- [61] TAO S X, SCHMIDT I, BROCKS G, *et al.* Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 2560.
- [62] DRAGO R S. Thermodynamic evaluation of the inert pair effect [J]. *J. Phys. Chem.*, 1958, 62(3): 353-357.
- [63] LI B, CHANG B H, PAN L, *et al.* Tin-based defects and passivation strategies in tin-related perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(12): 3752-3772.
- [64] ZHANG X, WANG S R, ZHU W K, *et al.* The voltage loss in tin halide perovskite solar cells: origins and perspectives [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(8): 2108832.
- [65] WU J S, FANG F, ZHAO Z, *et al.* Fluorine ion induced phase evolution of tin-based perovskite thin films: structure and properties [J]. *RSC Adv.*, 2019, 9(63): 37119-37126.
- [66] GAO W Y, LI P Z, CHEN J B, *et al.* Interface engineering in tin perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, 6(24): 1901322.
- [67] MAHMOUDI T, RHO W Y, KOHAN M, *et al.* Suppression of  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$  oxidation in tin-based perovskite solar cells with graphene-tin quantum dots composites in active layer [J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106495.
- [68] YAO Z, YANG Z, LIU Y C, *et al.* Local temperature reduction induced crystallization of  $\text{MASnI}_3$  and achieving a direct wafer production [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(61): 38155-38159.
- [69] 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.
- [70] YAN Y J, PULLERITS T, ZHENG K B, *et al.* Advancing tin halide perovskites: strategies toward the  $\text{ASnX}_3$  paradigm for efficient and durable optoelectronics [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(6): 2052-2086.
- [71] ZHANG F, LU H P, TONG J H, *et al.* Advances in two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13(4): 1154-1186.

- [ 72 ] DANG Y Y, ZHOU Y A, LIU X L, *et al.* Formation of hybrid perovskite tin iodide single crystals by top-seeded solution growth [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(10): 3447-3450.
- [ 73 ] DANG Y Y, ZHONG C, ZHANG G D, *et al.* Crystallographic investigations into properties of acentric hybrid perovskite single crystals  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{SnX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ) [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(19): 6968-6974.
- [ 74 ] CAO J J, LOU Y H, WANG K L, *et al.* Nucleation and crystallization manipulations of tin halide perovskites for highly efficient solar cells [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(19): 7423-7436.
- [ 75 ] WANG S R, ZHANG X, ZHU W K, *et al.* Lewis base manipulated crystallization for efficient tin halide perovskite solar cells [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 602: 154393.
- [ 76 ] CHUNG I, SONG J H, IM J, *et al.*  $\text{CsSnI}_3$ : semiconductor or metal? High electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. High hole mobility and phase-transitions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(20): 8579-8587.
- [ 77 ] DAI L T, ROCA I CABARROCAS P, BAN H X, *et al.* Single-crystal nanowire cesium tin triiodide perovskite solar cell [J]. *Small*, 2023, 19(22): 2208062.
- [ 78 ] LEE B, STOUMPOS C C, ZHOU N J, *et al.* Air-stable molecular semiconducting iodosalts for solar cell applications:  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  as a hole conductor [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(43): 15379-15385.
- [ 79 ] JIANG J K, ONWUDINANTI C K, HATTON R A, *et al.* Stabilizing lead-free all-inorganic tin halide perovskites by ion exchange [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(31): 17660-17667.
- [ 80 ] ZHOU J, LUO J J, RONG X M, *et al.* Lead-free perovskite derivative  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$  single crystals for narrowband photodetectors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(10): 1900139.
- [ 81 ] DANG Y Y, JU D X, WANG L, *et al.* Recent progress in the synthesis of hybrid halide perovskite single crystals [J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(24): 4476-4484.
- [ 82 ] 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.
- [ 83 ] 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.
- [ 84 ] NING W H, GAO F. Structural and functional diversity in lead-free halide perovskite materials [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(22): 1900326.
- [ 85 ] XIAO Z W, SONG Z N, YAN Y F. From lead halide perovskites to lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(47): 1803792.
- [ 86 ] GAO W Y, RAN C X, XI J, *et al.* High-quality  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  double perovskite film for lead-free inverted planar heterojunction solar cells with 2.2% efficiency [J]. *ChemPhysChem*, 2018, 19(14): 1696-1700.
- [ 87 ] ZHANG Z H, WU C C, WANG D, *et al.* Improvement of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  double perovskite solar cell by rubidium doping [J]. *Org. Electron.*, 2019, 74: 204-210.
- [ 88 ] ZHANG Z Y, SUN Q D, LU Y, *et al.* Hydrogenated  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  for significantly improved efficiency of lead-free inorganic double perovskite solar cell [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 3397.
- [ 89 ] XIAO Z W, MENG W W, WANG J B, *et al.* Thermodynamic stability and defect chemistry of bismuth-based lead-free double perovskites [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(18): 2628-2633.
- [ 90 ] PAN W C, WU H D, LUO J J, *et al.*  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  single-crystal X-ray detectors with a low detection limit [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(11): 726-732.
- [ 91 ] ZHANG W Q, ZHU H B, PAN S K, *et al.* Growth and properties of centimeter-sized lead free all inorganic perovskite  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  crystal by additive  $\text{CH}_3\text{COONa}$  [J]. *J. Cryst. Growth*, 2020, 532: 125440.
- [ 92 ] ZHANG Z, YANG G, ZHOU C Z, *et al.* Optical and electrical properties of all-inorganic  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  double perovskite single crystals [J]. *RSC Adv.*, 2019, 9(41): 23459-23464.
- [ 93 ] KESHAVERZ M, DEBROYE E, OTTESEN M, *et al.* Tuning the structural and optoelectronic properties of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  double-perovskite single crystals through alkali-metal substitution [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(40): 2001878.
- [ 94 ] SHOCKLEY W, QUEISSER H J. Detailed balance limit of efficiency of  $p$ - $n$  junction solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 1961, 32(3): 510-519.
- [ 95 ] YIN L X, WU H D, PAN W C, *et al.* Controlled cooling for synthesis of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  single crystals and its application for

- X-ray detection [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(19): 1900491.
- [ 96 ] DANG Y Y, TONG G Q, SONG W T, *et al.* Interface engineering strategies towards Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> single-crystalline photo-detectors with good Ohmic contact behaviours [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(1): 276-284.
- [ 97 ] WEI F X, DENG Z Y, SUN S J, *et al.* Enhanced visible light absorption for lead-free double perovskite Cs<sub>2</sub>AgSbBr<sub>6</sub> [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(26): 3721-3724.
- [ 98 ] TRAN T T, PANELLA J R, CHAMORRO J R, *et al.* Designing indirect-direct bandgap transitions in double perovskites [J]. *Mater. Horiz.*, 2017, 4(4): 688-693.
- [ 99 ] JI F X, BOSCHLOO G, WANG F, *et al.* Challenges and progress in lead-free halide double perovskite solar cells [J]. *Sol. RRL*, 2023, 7(6): 2201112.
- [ 100 ] ZHANG Z H, LIU G H, GUO W H, *et al.* Black single crystals of lead-free perovskite Cs<sub>2</sub>Ag(Bi:Ru)Br<sub>6</sub> with an intermediate band [J]. *Mater. Adv.*, 2022, 3(12): 4932-4937.
- [ 101 ] LIU G H, ZHANG Z H, WU C C, *et al.* Extending absorption of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> to near-infrared region ( $\approx$ 1 350 nm) with intermediate band [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(12): 2109891.
- [ 102 ] SCANLON D O, WALSH A. Bandgap engineering of ZnSnP<sub>2</sub> for high-efficiency solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(25): 251911.
- [ 103 ] MAGNE D, MAUCHAMP V, CÉLÉRIER S, *et al.* Spectroscopic evidence in the visible-ultraviolet energy range of surface functionalization sites in the multilayer Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene [J]. *Phys. Rev. B*, 2015, 91(20): 201409.
- [ 104 ] YANG J X, ZHANG P, WEI S H. Band structure engineering of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> perovskite through order-disordered transition: a first-principle study [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(1): 31-35.
- [ 105 ] YANG B, LI Y J, TANG Y X, *et al.* Constructing sensitive and fast lead-free single-crystalline perovskite photodetectors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(11): 3087-3092.
- [ 106 ] JU D X, JIANG X M, XIAO H, *et al.* Narrow band gap and high mobility of lead-free perovskite single crystal Sn-doped MA<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(42): 20753-20759.
- [ 107 ] ZUO C T, DING L M. Lead-free perovskite materials (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>x</sub>Br<sub>9-x</sub> [J]. *Angew. Chem.*, 2017, 129(23): 6628-6632.
- [ 108 ] MCCALL K M, STOUMPOS C C, KOSTINA S S, *et al.* Strong electron-phonon coupling and self-trapped excitons in the defect halide perovskites A<sub>3</sub>M<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (A=Cs, Rb; M=Bi, Sb) [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(9): 4129-4145.
- [ 109 ] 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, (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability [J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 614-624.
- [ 110 ] WANG X D, LI W G, LIAO J F, *et al.* Recent advances in halide perovskite single-crystal thin films: fabrication methods and optoelectronic applications [J]. *Sol. RRL*, 2019, 3(4): 1800294.
- [ 111 ] RAO H S, LI W G, CHEN B X, *et al.* In situ growth of 120 cm<sup>2</sup> CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite crystal film on FTO glass for narrowband-photodetectors [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(16): 1602639.
- [ 112 ] LIU Y, DONG Q F, FANG Y J, *et al.* Fast growth of thin MAPbI<sub>3</sub> crystal wafers on aqueous solution surface for efficient lateral-structure perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(47): 1807707.
- [ 113 ] WEN X M, CHEN W J, YANG J F, *et al.* Role of surface recombination in halide perovskite nanoplatelets [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(37): 31586-31593.
- [ 114 ] BRENNER T M, EGGER D A, KRONIK L, *et al.* Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1(1): 15007.
- [ 115 ] NAYAK P K, MOORE D T, WENGER B, *et al.* Mechanism for rapid growth of organic-inorganic halide perovskite crystals [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7: 13303.
- [ 116 ] STRANKS S D. Nonradiative losses in metal halide perovskites [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(7): 1515-1525.
- [ 117 ] WANG K, YANG D, WU C C, *et al.* Mono-crystalline perovskite photovoltaics toward ultrahigh efficiency? [J]. *Joule*, 2019, 3(2): 311-316.
- [ 118 ] MURALI B, DEY S, ABDELHADY A L, *et al.* Surface restructuring of hybrid perovskite crystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2016, 1(6): 1119-1126.
- [ 119 ] QUEISSER H J, HALLER E E. Defects in semiconductors: some fatal, some vital [J]. *Science*, 1998, 281(5379):

945-950.

- [ 120 ] CHEN P, BAI Y, WANG S C, *et al.* *In situ* growth of 2D perovskite capping layer for stable and efficient perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(17): 1706923.
- [ 121 ] HU Y H, SCHLIPF J, WUSSLER M, *et al.* Hybrid perovskite/perovskite heterojunction solar cells [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 5999-6007.
- [ 122 ] WANG K Y, YAO Q, ZHANG J, *et al.* How ternary cations and binary halogens stabilize trigonal  $\text{FA}_{1-x-y}\text{MA}_x\text{Cs}_y\text{PbI}_{3-z}\text{Br}_z$  perovskites: from a single crystal perspective [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(3): 1179-1190.
- [ 123 ] LIU Y C, ZHANG Y X, ZHU X J, *et al.* Inch-sized high-quality perovskite single crystals by suppressing phase segregation for light-powered integrated circuits [J]. *Sci. Adv.*, 2021, 7(7): eabc8844.
- [ 124 ] BARTEL C J, SUTTON C, GOLDSMITH B R, *et al.* New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides [J]. *Sci. Adv.*, 2019, 5(2): eaav0693.
- [ 125 ] LI C, LU X, DING W, *et al.* Formability of  $\text{ABX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) halide perovskites [J]. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, 2008, 64(6): 702-707.



李超(2001-),男,吉林长春人,硕士研究生,2023年于北华大学获得学士学位,主要从事钙钛矿太阳能电池的研究。

E-mail: lc010309@163.com



陈聪(1990-),男,吉林长春人,博士,教授,2019年于吉林大学获得博士学位,主要从事面向应用的高效与稳定的光伏电池的研究。

E-mail: chencong@hebut.edu.cn



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