

激光与光电子学进展

基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 卤化物双钙钛矿太阳电池的研究进展

韩琪, 刘鹤, 国凤云, 张勇*

哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要 铅基钙钛矿太阳电池的优异器件性能归因于其显著的光学和电子性质,其能量转换效率已从最初的约 3.8% 大幅提高到 25% 以上。尽管铅基钙钛矿太阳电池得到了快速的发展,但由于铅原子的毒性及其在热、光和湿度等条件下的不稳定性,阻碍了该类型钙钛矿光伏技术的实际应用。因此,寻找无铅、无毒和环保的卤化物钙钛矿来取代铅基材料在实际中的应用至关重要。无铅卤化物钙钛矿的研究是目前的研究热点之一。本文综述了无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 在钙钛矿太阳电池中的应用,介绍了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的结构与材料制备的方法,讨论了钙钛矿太阳电池的器件性能,分析了提高该类型光伏器件性能的相关策略,探讨了无铅钙钛矿面临的挑战以及发展方向。

关键词 光学器件; 钙钛矿太阳电池; 光学薄膜; 带隙工程; 界面工程

中图分类号 TM914.4+2

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP220429

Research Progress on $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Halide Double-Perovskite Solar Cells

Han Qi, Liu He, Guo Fengyun, Zhang Yong*

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China

Abstract The excellent device performance of lead-based perovskite is attributed to its remarkable optical and electronic properties. This series of solar-cell absorber materials has greatly improved the energy conversion efficiency from approximately 3.8% initially to more than 25%. Despite the rapid development of lead-based perovskites, the toxicity of lead atoms and their instability under heat, light, and humidity hinder the practical application of this type of perovskite photovoltaic technology. Therefore, it is very important to develop lead-free, non-toxic, and eco-friendly halide perovskites to replace lead-based materials in practical applications. The research on lead-free halide perovskites is one of the current study frontiers. This review summarizes the application of lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ in perovskite solar cells, introduces the structure and material preparation methods of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, discusses the device performance of perovskite solar cells, analyzes relevant strategies to improve the performance of this type of photovoltaic device, and discusses the challenges and development directions of lead-free perovskites.

Key words optical device; perovskite solar cell; optical thin film; bandgap engineering; interfacial engineering

1 引 言

铅(Pb)基卤化钙钛矿 APbX_3 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3, \text{CH}(\text{NH}_2)_2, \text{Cs}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 由于其在太阳电池、发光二极管、激光器和光电探测器等应用上的突破,已成为一类广受关注的新型半导体材料^[1-6]。2009年, Kojima 等^[7]发现两种有机铅卤化物钙钛矿纳米晶体,可以有效地敏化二氧化钛(TiO_2),并将其用于光化学电池中的可见光转换,能量转换效率(PCE)可达到 3.8%,到目前为止该系列太阳电池的能量转换效率已提高到

25% 以上^[7-9]。铅基钙钛矿的优异器件性能归因于其显著的光学和电子性质,包括其具有高光学吸收系数、窄带隙、长扩散长度和载流子寿命、耐缺陷性质、平衡电荷载流子传输和低激子结合能^[10]等。尽管具有这些优点,但目前铅基卤化物钙钛矿的发展受到环境条件稳定性差和铅毒性的限制^[11]。

因此,寻找无铅、无毒和环保的卤化物钙钛矿来取代铅基材料在实际中的应用至关重要。无铅卤化物钙钛矿材料是目前研究的热点之一,目前,研究人员已经探索出许多含低毒或无毒的钙钛矿材料,例如

收稿日期: 2022-01-04; 修回日期: 2022-01-22; 录用日期: 2022-01-26; 网络首发日期: 2022-02-14

基金项目: 科技部重点研发计划(2019YFA0705201)

通信作者: *yongzhang@hit.edu.cn

Cs_2SnI_6 ^[12]、 CsSnIBr_2 ^[13]、 CsSnI_3 ^[14]、 $\text{CsSn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$ ^[15] 等,并将其应用于太阳电池中,尽管二价铅离子(Pb^{2+})可以被二价锗离子(Ge^{2+})等效取代,二价锡离子(Sn^{2+})可以消除金属卤化物钙钛矿中的毒性^[16-17],然而,当 Sn^{2+} 暴露于空气中时,很容易被氧化成四价锡离子(Sn^{4+}),这对太阳电池的长期稳定性会产生负面影响,从而导致其活性层在环境条件下快速降解,不适用于高性能的光电器件^[18-20]。利用阳离子嬗变的思路,通过使用一价阳离子和三价阳离子替代 APbX_3 钙钛矿中的两个 Pb^{2+} ,形成通式为 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ ($\text{A}=\text{Cs}^+$; $\text{B}=\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Na}^+$; $\text{B}'=\text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{In}^{3+}$; $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) 的双钙钛矿材料(DP),已成为一种具有巨大应用潜力的无铅卤化物钙钛矿材料^[21-22]。与卤化铅钙钛矿材料相比,它们不仅具有更低的毒性,同时具有良好的抗分解相稳定性、热力学稳定性、合适的带隙、较小的载流子有效质量和低激子结合能^[23]。

作为铅的相邻元素,铋(Bi)具有与铅相似电子构型、电负性、离子半径和相似的光学、电学性能。更重要的是,与铅基材料相比,铋基材料无毒,具有高化学稳定性,已被应用于有机合成和医药领域^[24]。最近,研究人员已成功合成了 Bi_2Te_3 ^[25]、 $\text{BSA-Bi}_2\text{Te}_3$ ^[26]、 BiI_3 ^[27]、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ^[28]、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ^[29]、 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ ^[30]、 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ ^[31]、 $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$ ^[32]、 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ ^[33-34]、 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ ^[35-36] 和 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)^[37-38] 等铋基钙钛矿材料。其中, $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ 卤化物双钙钛矿(HDPs)因其较高的光稳定性、耐湿性和热稳定性而受到重视,并在光电探测器^[39-40]、X射线探测器^[41-43]、光催化^[44]和太阳电池^[45-48]等领域有着广阔的应用前景,可能会是打开光伏器件、光催化、光电探测器、发光器件、压电和磁电等新功能材料的一把钥匙^[49-50]。

基于以上分析,本文综述了基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的材料在钙钛矿太阳电池中的应用,目前虽然 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 材料在光伏应用方面取得一些突破,但其性能并不理想,需要通过优化薄膜质量、界面工程和带隙工程等方式进一步提高,因此本文希望通过概括目前的研究进展,为基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的材料研究制备提供参考和帮助。本文主要介绍了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的结构与材料制备的方法,讨论了钙钛矿太阳电池的器件性能,分析了提高该类型光伏器件性能的相关策略,并探讨了无铅钙钛矿太阳电池材料面临的挑战以及发展方向。

2 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的结构和应用

2.1 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 晶体结构

理想的卤化物双钙钛矿是一个共享八面体的角网络, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿的结构如图 1 所示,以一价银离子(Ag^+)和三价铋离子(Bi^{3+})为中心的八面体结构交替排列,一价溴离子(Br^-)位于八面体的顶点位置,一价铯离子(Cs^+)位于八面体排列构成的立方体的中心空隙中^[37]。根据 X 射线衍射(XRD)测量结果,

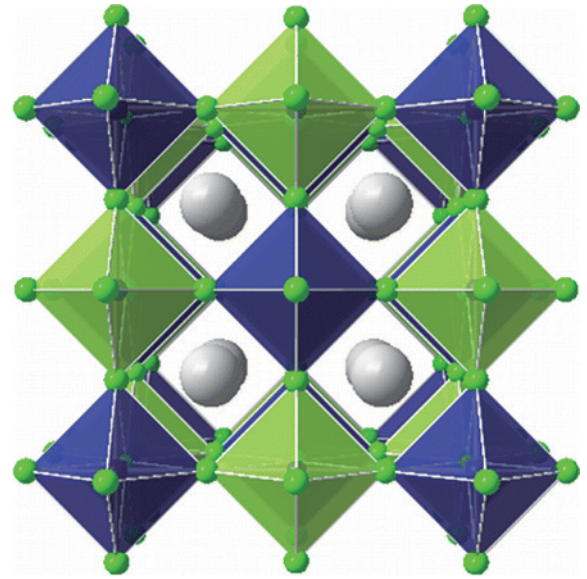


图 1 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的精细晶体结构(Cs^+ 为灰色大球体, Br^- 为其他小球体,以 Ag 和 Bi 为中心的八面体分别为深色和浅色多面体)^[37]

Fig. 1 Refined crystal structure of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (Cs^+ ions are shown as big gray spheres, bromine ions as other small spheres, while Ag and Bi centered octahedra are shown as dark and light colour polyhedra, respectively)^[37]

McClure 等^[37]确定了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的室温晶体结构为立方晶,如图 1 所示,其 $a=11.2711(1)\times 10^{-10}$ m (a 为晶格常数),空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$,这说明了其岩石盐超结构上的铋和银有序排列。粉末 XRD^[51-52]和单晶 XRD^[53]的结果显示, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的单晶通常为橙红色的截断八面体状晶体,晶体研磨后的粉末则呈橙色^[37,53-54]。

钙钛矿的晶体稳定性通常通过考虑两个代表性的参数来推断,即 Goldschmidt 容差因子 t 和八面体因子 μ ,分别可由下式计算:

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

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (2)$$

式中: r_A 和 r_X 分别是 A 位和 X 位相应离子的半径; r_B 是 B' 和 B'' 阳离子的平均离子半径^[55-58]。钙钛矿化合物的 t 范围通常大致为 $0.81 < t < 1.11$,在 $0.90 \leq t \leq 1.10$ 才能形成结构相对稳定的材料^[55],稳定化合物的八面体因子理想范围为 $0.44 < \mu < 0.90$ ^[58]。

另外,为了更好和更精确地判断钙钛矿材料的稳定性,研究人员^[59]提出利用一个新的容忍参数 τ 来预测钙钛矿的结构稳定性,该参数可由下式计算:

$$\tau = \frac{r_A}{r_X} - n_A \left[n_A - \frac{r_B}{\ln(r_A/r_B)} \right] \quad (3)$$

式中, n_A 是 A 的氧化态,对于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 材料,其 t 、 μ 和 τ 的值分别计算为 0.89、0.56 和 3.96,表示有较高

的结构稳定性^[60]。

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的晶体结构对外部环境条件敏感, 可以通过温度和压力对其进行调节。Schade 等^[61] 确定了双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 晶体的稳定结构室温立方相 (空间群 Fm-3m) 和低温四方相 (空间群 I4/m) 之间在 ~ 122 K 时存在结构相变, 电荷载流子的俘获和非辐射捕获都随温度降低而减慢。这种相变极大地影响晶体的光学性质, 通过进行光致发光 (PL) 性质测定, 表明四方孪晶边界的形成所产生的结构相变使得电荷载流子寿命降低, 导致基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的钙钛矿太阳能电池具有较差的光电流和光电压^[45]。因此, 多晶薄膜中的晶界也可能影响电荷载流子行为, 可以通过更好地管理晶界来进一步改善器件性能^[61]。

2.2 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 材料的应用

稳定结构的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 不仅拥有超过 $1 \mu\text{s}$ 的长载流子寿命, 而且 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 高的平均原子序数 ($\text{Cs}=55, \text{Ag}=47, \text{Bi}=83$) 确保其对高能伽马 (γ) 光子的强大阻止能力^[62]。结合适当的载流子迁移率, 很有可能在 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 中实现大的载流子迁移率-寿命乘积, 以实现高电荷收集效率 (CCE), 应用于 γ 射线检测, 作为一种新的半导体 γ 射线探测器材料^[63]。除此之外, 其相对较窄的带隙 ($1.98\sim 2.3 \text{ eV}$)、优异稳定性、高光学吸收系数并且在室温下具有 660 ns 的荧光寿命^[38] [高于纯铅钙钛矿 (MAPbBr_3) 薄膜的寿命 (170 ns)]^[64]。这些性能和优点使 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 成为含铅钙钛矿的替代物, 尤其是在光伏电池和探测器中的应用^[37-38, 65]。

太阳能电池的性能是通过在一定太阳辐射下的电流密度-电压曲线进行表征, 如图 2 所示^[66], 主要是由以下 4 个参数衡量: 能量转换效率 (PCE)、短路电流密度 (J_{sc})、开路电压 (V_{oc}) 和填充因子 (FF)。在电流密度-电压曲线中, 当电压为零时的电流为短路电流, 当电流为零时的电压为开路电压。短路电流与太阳能电池的面积比就是短路电流密度, 短路电流密度的大小与器件的

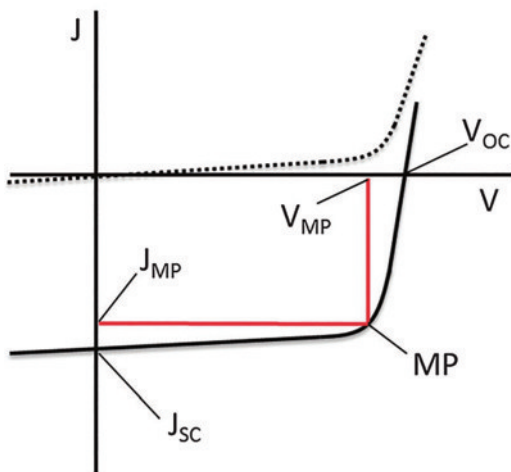


图 2 太阳能电池的电流密度-电压特性曲线^[66]

Fig. 2 Current density-voltage (J-V) curves of a solar cell^[66]

载流子迁移率有关^[67-68], 开路电压主要由钙钛矿材料的带隙所决定^[69], 能量转换效率由式 (4) 进行计算, 为器件最大输出功率 (P_{max}) 与入射光功率 (P_{in}) 的比值, 是直接反应器件性能高低的参数。填充因子的计算公式如式 (5) 所示, 是表征太阳能电池性能优劣的一个重要参数, 反映出太阳能电池对外持续输出功率的能力^[70-73]。

$$E_{\text{PCE}} = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_{\text{max}} V_{\text{max}}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_{\text{sc}} V_{\text{oc}} FF}{P_{\text{in}}} \times 100\% \quad (4)$$

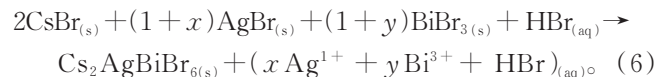
$$C_{\text{FF}} = \frac{P_{\text{max}}}{J_{\text{sc}} V_{\text{oc}}} = \frac{J_{\text{max}} V_{\text{max}}}{J_{\text{sc}} V_{\text{oc}}} \quad (5)$$

3 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的制备与合成

3.1 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶体和多晶体

3.1.1 单晶体

前体成分和溶液化学的控制能够实现多功能钙钛矿形式 (纳米晶体、多晶薄膜和单晶) 和相关材料特性的调节^[74-77]。单晶就是一个晶粒, 结晶度良好的无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶, 显示出迷人的物理特性, 包括载流子长的复合寿命^[38]、低的有效质量^[38]、抗湿度的稳定相位^[37-38] 以及自陷激子的白光发射^[78]。 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶的制备可以使用常规的水热反应方法, 具体过程如图 3 所示。对于水热反应, 首先通过将摩尔比例为 2:1:1 的溴化铯 (CsBr)、溴化银 (AgBr) 和三溴化铋 (BiBr_3) 粉末溶解在溴化氢 (HBr) 溶剂中, 根据式 (6) 来制备原始溶液。然后, 将溶液放入含有特氟龙内衬的不锈钢高压釜中, 并在箱式炉中以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率烧至 $130 \text{ }^\circ\text{C}$, 以 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的冷却速率冷却至室温, 将混合物过滤收集晶体, 用异丙醇洗涤晶体后, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥, 即可获得 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶^[79]。



3.1.2 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 多晶体

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 多晶体也可以通过上述类似的溶液法合成, 其大概步骤为: 首先, 将溴化银和三溴化铋溶解在氢溴酸和次磷酸 (H_3PO_2) 的热混合溶液中; 随后, 立即将溴化铯加入溶液中, 通过一定时间反应即可制得 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 多晶体^[37]。McClure 等^[37] 报道了另一种合成多晶 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 粉末的固态反应方法, 该方法可在空气中以及相对较低的温度下进行。首先将起始材料溴化铯、三溴化铋和溴化银一起研磨 20 min , 然后将其转移到氧化铝坩埚中, 最后将混合物放入箱式炉中, 在 $210 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 10 h , 经过至少两个循环的研磨-加热之后, 获得近纯相的多晶 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 。

如果将溴化铯、溴化银和三溴化铋用作前驱物, 在低温退火条件下, 有时可以观察到晶片中 AgBr 、 CsAgBr_2 、 Cs_2AgBr_3 和 $\text{Cs}_3\text{Ag}_2\text{Br}_5$ 的竞争相。因此, 为了得到无针孔且紧凑的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 多晶片, 也可以使用等静压法制备, 该方法在制备过程中不涉及任何溶剂^[80]。具体过程如图 4 (a) 所示, 首先通过将

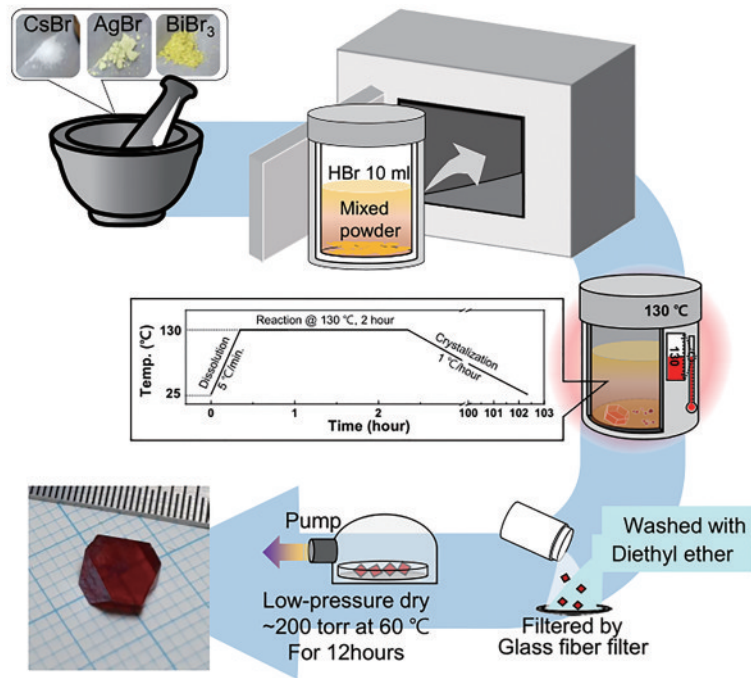


图 3 水热反应法生长 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶的示意图^[79]

Fig. 3 Schematic diagram of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ single crystal growth by hydrothermal reaction process^[79]

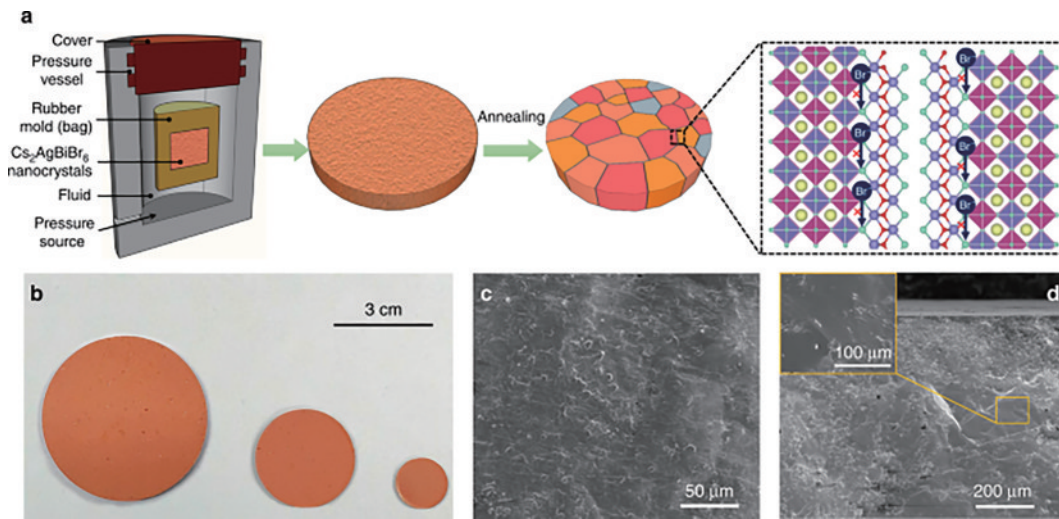


图 4 等静压法制备 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 晶片^[80]。(a)等静压过程的示意图；(b)制备好的尺寸可调的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 晶片，直径从左到右分别为 5、3、1 cm；(c)晶体的自上而下的 SEM 图；(d)晶片的横截面 SEM 图和更高分辨率的图像（插图），表明晶粒尺寸大于 $100 \mu\text{m}$

Fig. 4 Isostatic-pressing method to prepare $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ wafers^[80]. (a) Schematic illustration of isostatic-pressing process; (b) as-prepared $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ wafers with tunable sizes and diameters are 5, 3, and 1 cm from left to right; (c) top-down SEM image of wafer; (d) cross-sectional SEM image of wafer and inset is a higher resolution image, demonstrating grain size is larger than $100 \mu\text{m}$

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶体进行球磨得到粉末，得到的粉末尺寸在 100 nm 至 $1 \mu\text{m}$ 之间，使用 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶作为原材料有助于确保块体内的低缺陷状态。然后，通过压缩机将粉末模型化为饼状，通过水压机使其承受 200 MPa 的压力，各向同性的高压使晶片牢固平整且致密，没有任何针孔。压制完成后，将晶片在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下直接退火 20 h ，以促进晶粒生长。制成的晶片表现出纯 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 相的多晶体，没有任何其他杂质。

如图 4(c) 所示，扫描电镜 (SEM) 图显示了均匀致密的表面，图 4(d) 横截面 SEM 图显示出紧凑、无针孔的组合物，晶粒尺寸可达到数百微米，比前体中的粉末 (100 nm 至 $1 \mu\text{m}$) 要大得多，表明在等静压和热退火过程中有大量晶粒生长，晶粒尺寸的增加有利于有效的载流子传输和电荷收集^[80]。基于该方法，Yang 等^[80] 制备了直径分别为 5、3、1 cm 的晶片，分别获得了面积为 19.62 、 7.06 、 0.78 cm^2 的晶片，证明了该方法的放大能

力[图 4(b)]。通过更大的模型可以获得更大的晶圆尺寸,比如厚度设置为 1 mm 时,可应用于 X 射线衰减^[42]。

3.2 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜

Cs₂AgBiBr₆ 薄膜的制备,除了使用廉价的原材料外,通常是通过廉价的化学溶液加工例如旋涂和卷对卷兼容印刷技术制备的^[81-82]。薄膜是太阳能电池、发光器件和薄膜晶体管制备所需要的,应用高质量的 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜,可以得到高性能的光伏和光电器件^[83],优异薄膜使得性能最佳的太阳能电池器件的能量转换效率达到 3.31%^[48]。

3.2.1 液相合成法

气相沉积和液相合成法是已成功用于制备卤化物双钙钛矿薄膜的两种最流行的方法。2017 年 Bein 等^[83]制备了纯相 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜。通过将三溴化铋、溴化银和溴化铯溶于无水二甲基亚砜(DMSO)。待其溶解后,将溶液和基底均预热至 75 °C。在此温度下将前体溶液以 2000 r/min 的速度旋涂到二氧化钛覆盖的基底上 30 s。随后在 285 °C 下将基底退火 5 min,可形成具有较高相纯度的双钙钛矿相^[83]。

上述简单的一步旋涂法虽然可以制备 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜,但该薄膜的表面形貌较差,具有较高的粗糙度和缺陷密度,特别是具有针孔的薄膜可能会导致电子与空穴在传输层之间的直接接触,从而导致光生载流子

复合损耗。产生这种问题的主要原因是通过溶液处理制备的钙钛矿膜对成膜条件(例如退火温度^[84]、溶液浓度^[85]、前体组成^[86]和溶剂选择^[87])非常敏感。

2018 年, Wu 等^[88]报道了使用低压辅助溶液法获得了高质量的 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜。具体的合成方法如下:首先合成橙色的 Cs₂AgBiBr₆ 晶体粉末,将其以 0.5 mol/L 的浓度溶于 DMSO 中,形成透明的浅黄色溶液,如图 5(a)所示。通过优化的低压辅助(LPA)方法制备均匀的 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜(与在环境条件下制备有机-无机杂化钙钛矿薄膜的方法相似)^[89-90],该薄膜的制备工艺图如图 5(b)所示。将浅黄色溶液旋涂在玻璃/ITO(indium tin oxides)基板上形成薄膜,然后将薄膜快速移至抽真空至 20 Pa 的低压室中,透明薄膜将逐渐变为浅黄色,在 200 °C 的温度下进行退火以蒸发残留的溶剂,可以得到具有良好结晶度的均匀薄膜。使用热退火(TA)方法和低压辅助方法制备的薄膜的 SEM 图像和照片如图 5(c)、5(d)所示,很明显,使用低压辅助方法得到的薄膜显示出致密且光滑的表面^[88]。Gao 等^[45]发现通过抗溶剂滴落和高温后退火技术,可以得到具有超光滑形貌、微细晶粒和高结晶度的高质量 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜。但双钙钛矿前驱体在普通溶剂中的溶解度低(小于 0.6 mol/L),限制了高质量薄膜的制备及其商业应用。

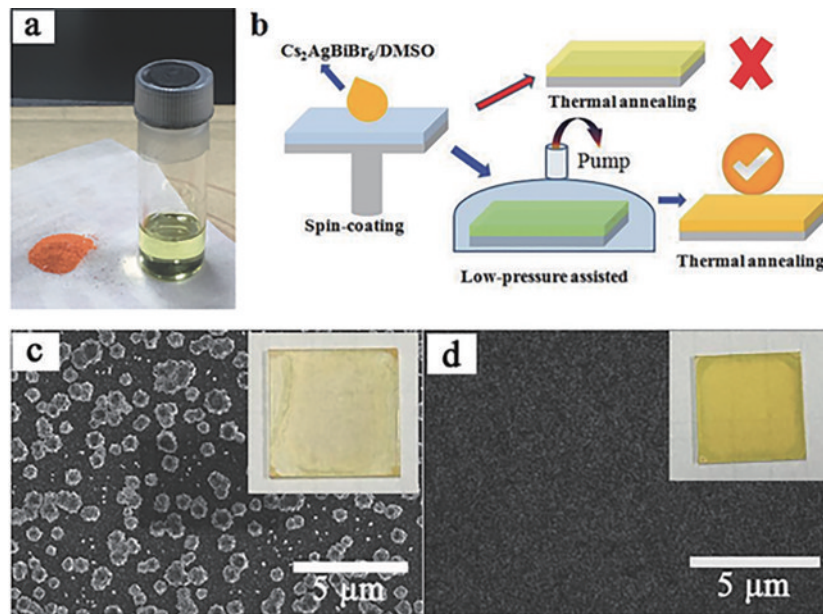


图 5 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜的制备和 SEM 图像^[88]。(a) Cs₂AgBiBr₆ 粉末(左)和 DMSO 溶液(右)的图像;(b)薄膜制作工艺图;通过 (c) TA 和(d) LPA 工艺获得薄膜的 SEM 图像。插图:薄膜照片,尺寸为 25 mm×25 mm

Fig. 5 Fabrication and SEM images of Cs₂AgBiBr₆ film^[88]. (a) Image of Cs₂AgBiBr₆ powder (left) and solution in DMSO (right); (b) film fabrication process diagram; SEM images of films obtained by (c) TA and (d) LPA process. Inset: film photograph with size of 25 mm×25 mm

2019 年, Xiu 等^[91]开发了一种通用且极为有前途的 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜制备方法,即通过毛细管辅助浸涂(CDC)方法在不同的基材[ITO, FTO (fluorine tin oxide)和玻璃]上大规模、连续、均匀且高度取向地制

备 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜。图 6 列出了使用自制的毛细管辅助浸涂制备 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜的过程。将溴化铯、溴化银和三溴化铋溶解在 DMSO 中制得前驱体溶液,将溶液加热并保持在 60 °C,玻璃夹板和薄膜沉积基底以一

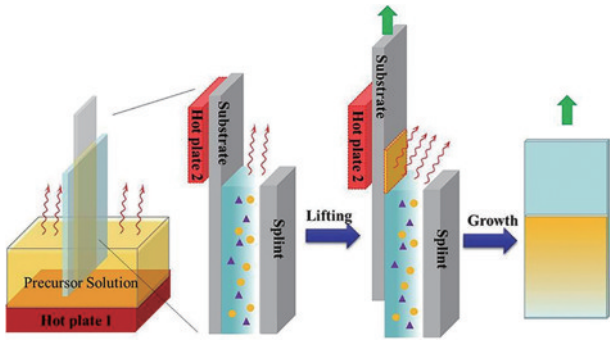


图 6 具有立方双钙钛矿结构 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的 CDC 工艺示意图^[92]

Fig. 6 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films with cubic double perovskite structure fabricated by capillary-assisted dip-coating (CDC) method^[92]

定间隙平行构成一个封闭空间,毛细管力可以将溶液驱向封闭空间。衬底的背面被图 6 所示的热板 2(Hot plate 2)加热。当以不同的速度提起基板时, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜将以连续且均匀的方式在基板上生长。通过调节热板 2 的温度和提升速度,可以调节薄膜的形态和结构。经过优化工艺后,可以获得具有大晶粒尺寸的单晶,晶粒尺寸可接近 100 nm, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 在薄膜中以立方相成核,呈四边形晶粒状

生长。由于它们是通过晶界相互融合而形成致密的薄膜,因此,该方法可以便捷扩大薄膜的制备面积,这为钙钛矿太阳能电池的大面积和大规模制备奠定了制备基础^[91]。

3.2.2 气相沉积法

液相合成法是在溶液的基础上,通过不同的沉积方式从而制得 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜。研究人员发现,可以直接将反应物进行沉积来获得 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜,不仅可以减少配置前驱体溶液的过程,而且通过气相沉积可以调整电荷收集界面,实现多结架构^[92]。从而使钙钛矿层的气相沉积与基于硅片和薄膜太阳能电池的传统加工方法完全兼容,可以扩大这项技术的规模,使气相沉积法制备 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜得到更广泛的应用。

2018 年, Wang 等^[46]采用连续气相沉积方法制备了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜,此方法借鉴了之前传统钙钛矿薄膜的制备方法^[93]。沉积步骤如图 7 所示,首先将溴化银沉积在含有紧凑二氧化钛涂层的 FTO 基板上,依次将三溴化铋和溴化铯逐层沉积在薄膜的顶部,双钙钛矿相在随后的热退火过程所驱动的扩散反应中形成。在该方法中,沉积源的顺序对钙钛矿晶体的形成是至关重要的,3 种蒸发组分的摩尔比决定了钙钛矿薄膜的质量,同时,过量的 BiBr_3 有助于生长钙钛矿晶体并消除薄膜中的杂质相^[46]。

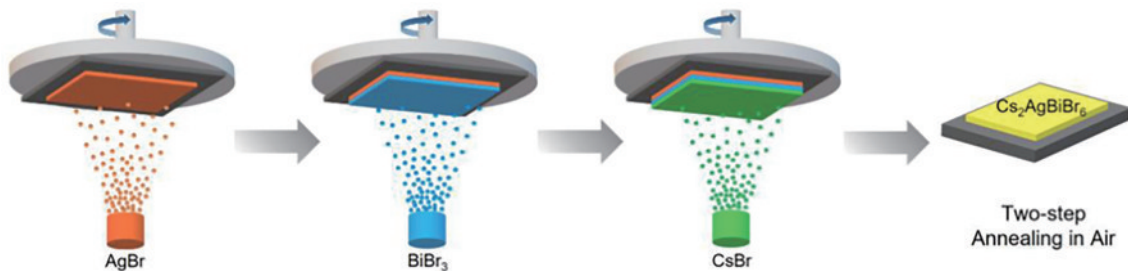


图 7 顺序气相沉积工艺方案^[46]

Fig. 7 Scheme of sequential vapor deposition processing^[46]

由于顺序气相沉积制备过程复杂,而且所制备 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的组成比大大偏离了理想的化学计量,不利于高效太阳能电池的制备。单源气相沉积是制备钙钛矿薄膜的另一种方法^[94-96]。2019 年, Liang 等^[97]

采用单源气相沉积法制备 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜,如图 8 所示。将 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 粉末放置在金属加热器上,通过调节加热电流将粉末快速蒸发到衬底上。通过这种方法,成功地制备了双钙钛矿结构的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄

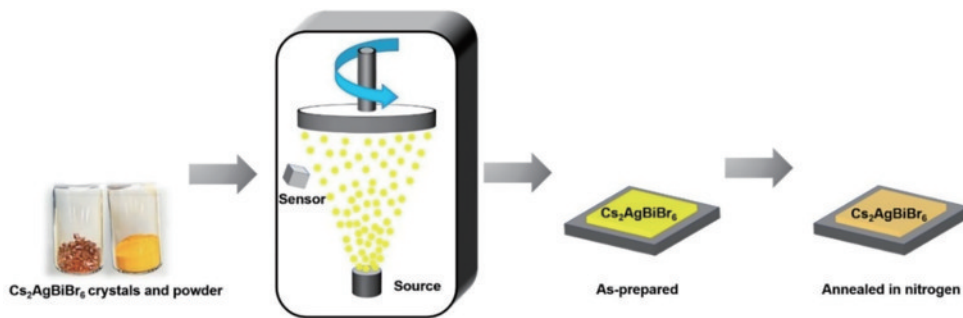


图 8 单源气相沉积法 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜制备示意图^[97]

Fig. 8 Schematic of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ film preparation using single source vapor deposition method^[97]

膜。在 300 °C 退火 15 min 的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜具有结晶度高、均匀性好、无针孔等性能。与橙色的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 粉末相比,所制备的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 膜为黄色,高温热退火后,薄膜变成橙色^[97]。

2020 年, Pistor 等^[98] 提出了一种通过多源共蒸发再热退火制备 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的全真空工艺方法。通过在室温、高真空环境条件下,将前体 CsBr 、 AgBr 和 BiBr_3 蒸发到苏打石灰玻璃基板上,前驱体沉积后,在 250 °C 进行热退火,可以得到稳定的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜。

3.3 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶体

除了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶体、多晶体和薄膜在光电器件中的应用外,无铅双钙钛矿纳米晶体(NCs)也是一类被广泛关注的晶体材料,并在近年来用于溶液法制备光电器件。此外, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 材料的相纯和高结晶薄膜依赖于高温(~250 °C)退火工艺,不适用于柔性光电应用^[83]。而钙钛矿 NCs 的胶体可以通过简单的

基于溶液的技术应用于薄膜器件,可能成为一种有吸引力的策略^[47]。

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的钙钛矿 NCs 有热注入和反溶剂重结晶两种常用的合成方法。2018 年初, Gamelin 等^[99] 首先通过热注入法合成了 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X = Cl, Br) NCs, 合成方法如图 9 所示,将醋酸铯 [$\text{Cs}(\text{OAc})$]、醋酸银 [$\text{Ag}(\text{OAc})$] 和醋酸铋 [$\text{Bi}(\text{OAc})_3$] 溶解于十八碳烯、油酸和油胺的混合溶剂中。在真空中加热至 110 °C 后保温 45 min, 随后将此溶液在氮气下加热至 140 °C, 并快速在溶液中注入纯净的三甲基甲溴化硅(TMSBr)或三甲基甲氯化硅(TMScI), 并将反应混合物在冰水浴中冷却至室温, 离心后用少量甲苯萃取所得沉淀物, 即可分离出 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ NCs, 其边长约为 8 nm, 尺寸分布相对较窄^[99]。需要注意的是, 这种方法合成的 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ NCs, 需要仔细平衡前体的反应性和化学势, 以避免出现杂质。

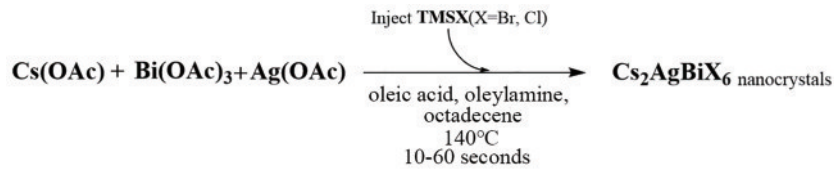


图 9 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ NCs 的合成^[99]

Fig. 9 Synthesis of $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ nanocrystals^[99]

同年, Han 等^[100] 通过反溶剂重结晶法合成了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ NCs。他们使用 DMSO 作为溶剂溶解溴化铯、溴化银和三溴化铋, 形成前驱体溶液, 异丙醇作为反溶剂以沉淀 NCs。

2021 年, Ahmad 等^[47] 结合热注入法和反溶剂重结晶法合成了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ NCs, 过程如图 10 所示。在惰性气氛下, 将碳酸铯 (Cs_2CO_3)、新癸酸铋、油酸、油胺和十八碳烯在 110 °C 下混合, 并用连续供应的氩气进行脱气, 待固体完全溶解, 立即将溶有硝酸银 (AgNO_3) 的三辛基膦络合物溶液注入到混合溶液中, 随后, 在浅黄色混合溶液中迅速注入苯甲酰溴, 使颜色迅速变为橙色,

表明形成了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ NCs。在环境条件下保存一个月后, 在离心管底部仅观察到轻微黄色沉淀。此外, 通过使用异丙醇的反溶剂洗涤处理, 成功地从粗溶液中提取了合成的 NCs, 这是去除多余的配体和未反应的前体对于进一步使用和表征是非常重要的步骤。证明了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ NCs 的简便合成, 具有增强的化学和胶体稳定性。通过使用异丙醇的反溶剂洗涤方法可以很容易地从粗溶液中提取 NCs。即使在环境大气中, 纯化的 NCs 在溶液和薄膜中均保持稳定, 能够将其用于薄膜器件中, 为进一步优化无铅钙钛矿型 NCs 光电器件的材料和器件提供了可能性^[47]。

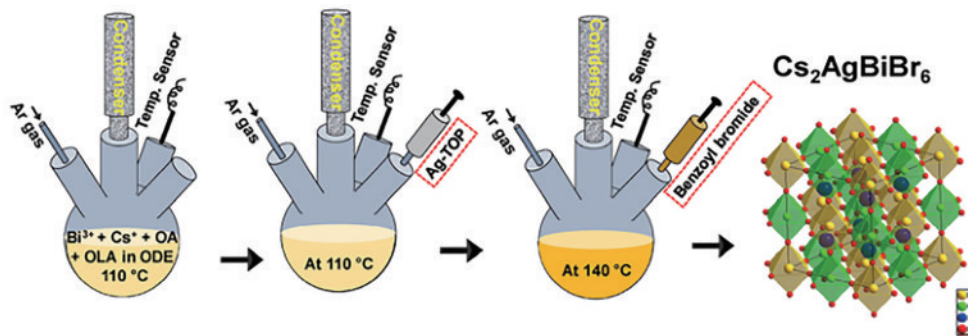


图 10 热注入法和反溶剂重结晶法合成 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿 NCs^[47]

Fig. 10 Thermal injection and anti-solvent recrystallization for colloidal synthesis of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite NCs^[47]

4 提高 Cs₂AgBiBr₆ 基钙钛矿太阳电池效率的方法

综上所述, Cs₂AgBiBr₆ 钙钛矿具有优异的结构和高稳定性, 在钙钛矿太阳电池应用方面显示出巨大的潜力。Cs₂AgBiBr₆ 太阳电池结构图如图 11 所示^[1], 其导电基底一般采用 FTO 或 ITO 作为太阳电池的前电极, 夹在 n 型电子传输层 (ETL) 和 p 型空穴传输层 (HTL) 之间的 Cs₂AgBiBr₆ 光吸收层和金属银 (Ag) 或金 (Au) 作为太阳电池的后电极。一般电子传输层在

下、空穴传输层在上的 n-i-p 结构, 导电基底为负极, 空穴传输层在下、电子传输层在上的 p-i-n 结构, 导电基底为正极。通常 Cs₂AgBiBr₆ 太阳电池为 n-i-p 结构^[1,101]。对于 Cs₂AgBiBr₆ 材料而言, 在太阳电池中, 最终的应用形式是薄膜, 限制其太阳电池效率的主要问题是薄膜质量差、禁带宽度较大、双钙钛矿层与电极之间的界面接触较差以及大量缺陷。如表 1 所示, 比较了已报道的基于 Cs₂AgBiBr₆ 的太阳电池的不同制备方法, 提出了优化薄膜质量、带隙工程和界面工程等提高效率的方法。

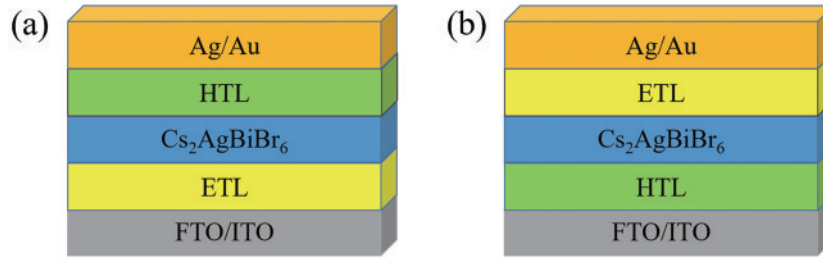


图 11 太阳电池结构图^[1]。(a) n-i-p 型器件结构示意图; (b) p-i-n 型器件结构示意图

Fig. 11 Structure of solar cell^[1]. (a) Schematic of n-i-p architecture; (b) schematic of p-i-n architecture

表 1 基于 Cs₂AgBiBr₆ 的无铅钙钛矿太阳电池的结构与性能比较

Table 1 Comparison of structure and performance of Cs₂AgBiBr₆ based lead-free perovskite solar cells

| Device configuration | Fabrication method | $J_{sc} /$ (mA·cm ⁻²) | $V_{oc} /$ V | FF | PCE /% | Ref. |
|---|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------|------|--------|-------|
| ITO/c-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /spiro-OMeTAD/Au | Spin coating | 1.55 | 1.06 | 0.74 | 1.22 | [106] |
| FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Spiro/Au | Spin coating | 2.10 | 1.02 | 0.64 | 1.40 | [107] |
| FTO/c-TiO ₂ /C60/Cs ₂ AgBiBr ₆ /PCPDTBT/Au | Spin coating | 2.25 | 1.01 | 0.69 | 1.57 | [108] |
| FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /spiro-OMeTAD/Ag | Spin coating | 3.22 | 1.02 | 0.69 | 2.28 | [48] |
| FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /spiro-OMeTAD/Au | Spin coating | 3.93 | 0.98 | 0.63 | 2.43 | [83] |
| FTO/c-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag | Spin coating | 3.82 | 1.01 | 0.65 | 2.51 | [103] |
| FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Li ⁺ -Cs ₂ AgBiBr ₆ /Carbon | Spin coating | 3.15 | 1.12 | 0.69 | 2.57 | [109] |
| ITO/SnO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Zn-chlorophyll/Ag | Spin coating | 3.82 | 0.99 | 0.73 | 2.79 | [110] |
| FTO/Ti ₃ C ₂ T _x /TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag | Spin coating | 4.14 | 0.96 | 0.70 | 2.81 | [111] |
| FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /N719/spiro-OMeTAD/Ag | Spin coating | 5.13 | 1.06 | 0.52 | 2.84 | [112] |
| FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /C-Chl/Cs ₂ AgBiBr ₆ /spiro-OMeTAD/Ag | Spin coating | 4.09 | 1.04 | 0.73 | 3.11 | [48] |
| FTO/SnO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /P3HT/Au | Spin coating-low pressure | 1.78 | 1.04 | 0.78 | 1.44 | [90] |
| ITO/SnO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Spiro-OMeTAD/MoO ₃ /ITO | Spin coating-low pressure | 2.20 | 0.97 | 0.74 | 1.56 | [113] |
| ITO/SnO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag | Spin coating-low pressure | 2.48 | 1.08 | 0.76 | 2.05 | [113] |
| FTO/c-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /spiro-OMeTAD/Ag | Single-source vapor deposition | 1.24 | 0.87 | 0.65 | 0.70 | [97] |
| FTO/c-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /P3HT/Au | Sequential vapor deposition | 1.79 | 1.12 | 0.68 | 1.37 | [46] |
| FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Spiro-OMeTAD/Au | Spin coating-antisolvent | 2.45 | 0.64 | 0.57 | 0.90 | [65] |
| ITO/SnO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /spiro-OMeTAD/Au | Spin coating-antisolvent | 1.69 | 0.90 | 0.74 | 1.11 | [105] |
| FTO/TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /P3HT/Au | Spin coating-antisolvent | 1.48 | 1.05 | 0.71 | 1.11 | [104] |
| FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /PTAA/Au | Spin coating-antisolvent | 1.84 | 1.02 | 0.67 | 1.26 | [65] |
| ITO/Cu-NiO/Cs ₂ AgBiBr ₆ /C ₆₀ /BCP/Ag | Spin coating-antisolvent | 3.19 | 1.01 | 0.69 | 2.23 | [45] |

4.1 优化薄膜质量

由于纯相 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的溶解度低和形成温度高, 因此 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的质量比传统卤化物铅基钙钛矿对制备过程更敏感, 在这种情况下可能会产生 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 或 AgBr 的残留。如前所述, 可以通过制备方法和溶剂工程(反溶剂和混合溶剂)来控制 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜中的晶体生长, 达到获得较高质量薄膜的目的^[102]。薄膜的制备方式分为两种: 一种是沉积法; 一种是溶液法。Igbari 等^[103]报道了溶液法制备的双钙钛矿薄膜相比于热蒸发方法沉积的薄膜, 显示出更好的薄膜质量、更窄的禁带宽度、更长的光生电荷载流子寿命和更高的载流子迁移率。

对于溶液法, Bein 等^[104]发现改变前驱体溶液的溴化银和三溴化铋的摩尔量会对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜性能产生影响, 通过溴化银过量和三溴化铋不足, 可以观察到薄膜的取向和结晶度显著增加。使用摩尔比为 1.15:0.85 的 AgBr 和 BiBr_3 制备的薄膜在 FTO/ TiO_2 / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /P3HT/Au 器件结构下制备的太阳电池, 其能量转化效率可以达到 1.11%, 表明薄膜的优化晶体取向为增强电荷传输和改善电荷提取开辟了可能性; 除了改变前驱体化学计量的比例可以优化薄膜质量, Gao 等^[45]研究了异丙醇(IPA)和氯苯(CB)这两种不同的反溶剂对薄膜性能的影响, 通过使用异丙醇反溶剂滴落技术和高温后退火, 得到了具有超光滑形貌、微细晶粒和高结晶度的高质量 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜。经过优化后, 基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的太阳电池性能最佳的器件显示出 2.23% 的能量转换效率, 如图 12 所示, 而且器件没有滞后现象, 并具有很高的稳定性。

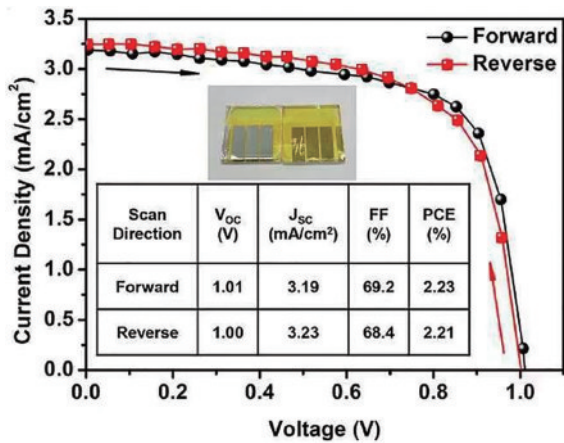


图 12 正向和反向扫描的电流密度-电压曲线^[45]

Fig. 12 Current density-voltage (J-V) curves of forward and reverse scan directions^[45]

Xing 等^[105]证明在旋涂过程中使用氯苯作为反溶剂, 可以快速提取溶剂, 溶剂的快速蒸发可以提高旋涂膜的成核密度, 电流密度-电压曲线如图 13 所示。使用氯苯处理可以获得明显更致密和更光滑的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜, 验证了添加反溶剂也可以优化薄膜质量。

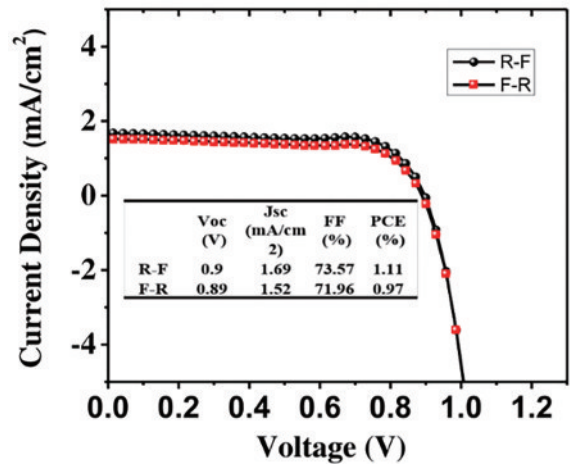


图 13 添加反溶剂后, 正向和反向扫描的电流密度-电压曲线^[105]

Fig. 13 Current density-voltage (J-V) curves of forward and reverse scans directions after adding anti-solvent^[105]

4.2 带隙工程

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 具有长载流子复合寿命和优异的稳定性能^[42], 然而, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 较大的禁带宽度在一定程度上限制了其性能的进一步提高^[114-115]。可以通过改变温度或压力, 在不改变组成的情况下微调材料的晶体结构和电子形貌, 并获得传统化学合成无法获得的新性能, 为实际条件下更好的材料设计提供实验支持^[116]。Quan 等^[117]证明了可以利用高压调节晶体结构, 使无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的禁带宽度显著缩小。如图 14 所示, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 在环境条件下为橙黄色, 带隙能量为 2.19 eV, 在 15 GPa 时, 带隙从 2.3 eV 显著变窄到 1.7 eV, 与含铅钙钛矿 (MAPbI₃) 相当。在室温条件下, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 为立方结构 (Fm-3m), 在高压下时,

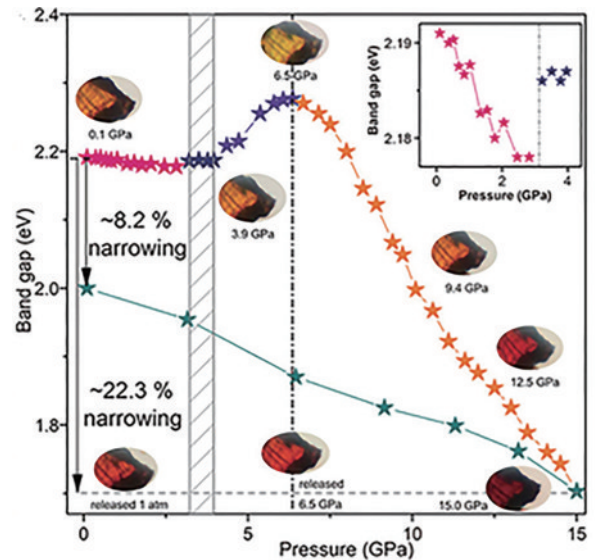


图 14 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 晶体在高压下的带隙演化和代表性的光学显微照片^[117]

Fig. 14 Band gap evolution of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ crystal at high pressure and representative optical micrographs^[117]

通过拉曼光谱和角色散同步 X 射线衍射观察到相变。在相变过程中, a - b 面中发生八面体的倾斜, a 和 b 轴缩短, 晶格体积减小, 这种最小化的八面体倾斜被认为是引起 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 在高压下连续带隙变窄的主要因素之一。Quan 等^[117]证明了通过结构调制在无铅双钙钛矿中进行带隙工程的可能性, 为钙钛矿结构的合理设计提供了一种新的策略。

4.3 界面工程

如前所述, 界面是影响 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池能量转换效率的重要因素之一。双钙钛矿层与电极之间的界面接触较差限制了太阳能电池效率。例如, 二氧化钛和 2, 2', 7, 7'-四(N, N-二对甲氧基苯胺)-9, 9'-螺双茈(Spiro-OMeTAD)常用作 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池的电子传输层和空穴传输层^[118]。这些传统电子传输层和空穴传输层的费米能级(E_F)与 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿的导带(CB)和价带(VB)不太匹配, 影响 p-i-n 或 n-i-p 型器件的开路电压, 因此, 太阳能电池的性能较差^[119-120]。为了提高基于双钙钛矿的太阳能电池的性能和稳定性, 需要对电子传输层和空穴传输层进一步改善, 减少缺陷, 优化界面接触。

Luo 等^[108]证明了通过在二氧化钛表面添加一层富勒烯, 可以获得更大的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 晶粒, 降低薄膜粗糙度, 减小陷阱密度, 提高电子迁移率。此外, 用未掺杂的疏水 p 型共轭聚合物代替锂盐掺杂的 Spiro-OMeTAD 层, 可以得到更好的能级排列, 从而提高空穴提取效率, 使能量转换效率达到 1.57%, 证明了可以通过界面工程为新兴的无铅钙钛矿太阳能电池改善效率和稳定性提供广阔空间。

Wang 等^[48]证明了使用羧基叶绿素衍生物(C-Chl)致敏的介孔二氧化钛($m\text{-TiO}_2$)膜作为电子传输层, 可以增强和扩展基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池的吸收光, 引入 C-Chl 可以减少缺陷, 加速电子提取, 并抑制电子传输层/钙钛矿界面上的电荷复合。基于 C-Chl 敏化的 $m\text{-TiO}_2$ 的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池的能量转换效率达到了创纪录

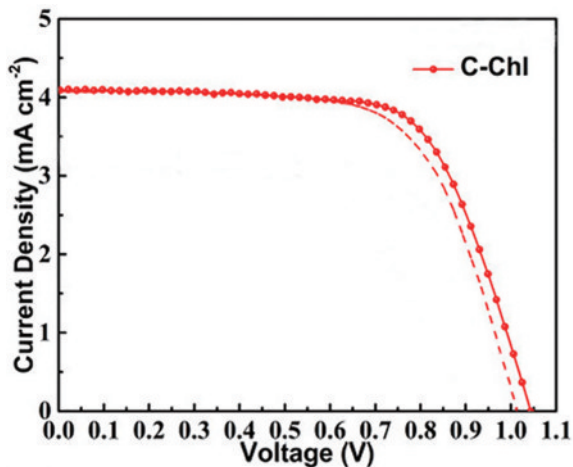


图 15 正向(虚线)和反向(实线)扫描的电流密度-电压曲线^[48]
Fig. 15 Current density-voltage (J-V) curves of forward (broken lines) and reverse (solid lines) scan directions^[48]

的 3.11%, 电流密度显著提高至 4.09 mA/cm², 如图 15 所示。此外, 未封装的太阳能电池在环境条件下表现出抑制的迟滞现象和显著的稳定性。

Yang 等^[111]采用了一种简单的策略, 将单层 MXene 纳米片掺杂到二氧化钛中, 单层 MXene 纳米片显著提高了二氧化钛的电导率和电子提取率; 同时, 单层 MXene 纳米片改变了电子输运层的表面润湿性, 促进了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿在太阳能电池器件中的结晶。因此, 与基于二氧化钛的器件相比, 能量转换效率增长了 40% 以上, 达到 2.81%, 并且迟滞现象得到了极大的抑制。

5 总结和展望

本文系统地讨论了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的结构和光电性能, 并且总结了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶体、多晶体、薄膜和 NCs 的制备过程。针对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的缺点, 例如表面缺陷、禁带宽度较宽和与电极的界面接触较差等, 提出了优化薄膜质量、带隙工程和界面工程 3 种策略, 有助于提高基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池的光电效率。

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 在太阳能电池中的性能改进研究仍处于探索阶段。从表 1 中可以看出, 基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的太阳能电池的光电效率差异明显, 因此, 评估制造过程中存在的决定因素是非常重要的。本文提出了几个合理的方向: 1) 控制钙钛矿材料的晶体结构和制备方法对禁带宽度变窄、载流子寿命延长和电荷传输增强具有重要意义; 2) 应开发均匀性和平滑性好的无缺陷薄膜制造方法。例如可以开发合适的添加剂、反溶剂等; 3) 可以开发更适合 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池的电子传输层和空穴传输层的材料; 4) 除了光伏和光电应用之外, 还可以再扩展 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 在其他方面的应用, 包括电容器、存储器件等。

参 考 文 献

- [1] Jena A K, Kulkarni A, Miyasaka T. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(5): 3036-3103.
- [2] Qiu L B, He S S, Ono L K, et al. Scalable fabrication of metal halide perovskite solar cells and modules [J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(9): 2147-2167.
- [3] Eaton S W, Lai M L, Gibson N A, et al. Lasing in robust cesium lead halide perovskite nanowires [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 113(8): 1993-1998.
- [4] Wei W, Zhang Y, Xu Q, et al. Monolithic integration of hybrid perovskite single crystals with heterogenous substrate for highly sensitive X-ray imaging [J]. Nature Photonics, 2017, 11(5): 315-321.
- [5] Quan L N, Rand B P, Friend R H, et al. Perovskites for next-generation optical sources [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(12): 7444-7477.
- [6] 丁楠, 王楠, 刘森, 等. 掺杂卤化物钙钛矿材料研究进

- 展[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(15): 1516011.
- Ding N, Wang N, Liu S, et al. Research progress on doped perovskite materials[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(15): 1516011.
- [7] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [8] Jung E H, Jeon N J, Park E Y, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene)[J]. Nature, 2019, 567(7749): 511-515.
- [9] Green M A, Dunlop E D, Hohl-Ebinger J, et al. Solar cell efficiency tables (Version 55) [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2020, 28(1): 3-15.
- [10] Xiao Z W, Song Z N, Yan Y F. From lead halide perovskites to lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives[J]. Advanced Materials, 2019, 31(47): e1803792.
- [11] Yang Y, You J B. Make perovskite solar cells stable[J]. Nature, 2017, 544(7649): 155-156.
- [12] Lee B, Stoumpos C C, Zhou N J, et al. Air-stable molecular semiconducting iodosalts for solar cell applications: Cs_2SnI_6 as a hole conductor[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(43): 15379-15385.
- [13] Li W Z, Li J W, Li J L, et al. Additive-assisted construction of all-inorganic CsSnI_3 mesoscopic perovskite solar cells with superior thermal stability up to 473 K[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(43): 17104-17110.
- [14] Song T B, Yokoyama T, Aramaki S, et al. Performance enhancement of lead-free tin-based perovskite solar cells with reducing atmosphere-assisted dispersible additive[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(4): 897-903.
- [15] Chen M, Ju M G, Garces H F, et al. Highly stable and efficient all-inorganic lead-free perovskite solar cells with native-oxide passivation[J]. Nature Communications, 2019, 10: 16.
- [16] Ke W J, Stoumpos C C, Kanatzidis M G. "unleaded" perovskites: status quo and future prospects of tin-based perovskite solar cells[J]. Advanced Materials, 2019, 31(47): e1803230.
- [17] Krishnamoorthy T, Ding H, Yan C, et al. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(47): 23829-23832.
- [18] Tai Q D, Guo X Y, Tang G Q, et al. Antioxidant grain passivation for air-stable tin-based perovskite solar cells [J]. Angewandte Chemie, 2019, 58(3): 806-810.
- [19] Diao E W G, Jokar E, Rameez M. Strategies to improve performance and stability for tin-based perovskite solar cells[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(8): 1930-1937.
- [20] Yang Z J, Zhong M Y, Liang Y Q, et al. $\text{SnO}_2\text{-C}_{60}$ pyrrolidine tris-acid (CPTA) as the electron transport layer for highly efficient and stable planar Sn-based perovskite solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(42): 1903621.
- [21] Bekenstein Y, Dahl J C, Huang J M, et al. The making and breaking of lead-free double perovskite nanocrystals of cesium silver-bismuth halide compositions[J]. Nano Letters, 2018, 18(6): 3502-3508.
- [22] García-Espejo G, Rodríguez-Padr n D, Luque R, et al. Mechanochemical synthesis of three double perovskites: $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{TlBiBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ [J]. Nanoscale, 2019, 11(35): 16650-16657.
- [23] 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]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(7): 2630-2638.
- [24] Zhang L, Wang K, Zou B. Bismuth halide perovskite-like materials: current opportunities and challenges[J]. ChemSusChem, 2019, 12(8): 1612-1630.
- [25] Jin Q, Jiang S, Zhao Y, et al. Flexible layer-structured Bi_2Te_3 thermoelectric on a carbon nanotube scaffold[J]. Nature Materials, 2019, 18(1): 62-68.
- [26] Song X J, Liang C, Gong H, et al. Photosensitizer-conjugated albumin-polyppyrrrole nanoparticles for imaging-guided *in vivo* photodynamic/photothermal therapy[J]. Small, 2015, 11(32): 3932-3941.
- [27] Hamdeh U H, Nelson R D, Ryan B J, et al. Solution-processed BiI_3 thin films for photovoltaic applications: improved carrier collection via solvent annealing[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(18): 6567-6574.
- [28] Mali S S, Kim H, Kim D H, et al. Anti-solvent assisted crystallization processed methylammonium bismuth iodide cuboids towards highly stable lead-free perovskite solar cells[J]. ChemistrySelect, 2017, 2(4): 1578-1585.
- [29] Park B W, Philippe B, Zhang X L, et al. Bismuth based hybrid perovskites $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (A: methylammonium or cesium) for solar cell application[J]. Advanced Materials, 2015, 27(43): 6806-6813.
- [30] Gill D, Bhumla P, Kumar M, et al. High-throughput screening to modulate electronic and optical properties of alloyed $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ for enhanced solar cell efficiency[J]. Journal of Physics: Materials, 2021, 4(2): 025005.
- [31] Zheng H Y, Tang Z X, Liang P, et al. Intrinsic point defects in halide double perovskite $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ insight from first-principles[J]. Thin Solid Films, 2021, 732: 138781.
- [32] Li P Z, Gao W Y, Ran C X, et al. Post-treatment engineering of vacuum-deposited $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$ double perovskite film for enhanced photovoltaic performance[J]. Physica Status Solidi (a), 2019, 216(23): 1900567.
- [33] Volonakis G, Haghighirad A A, Milot R L, et al. $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$: a new lead-free halide double perovskite with direct band gap[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(4): 772-778.
- [34] Zhou J, Xia Z G, Molokeev M S, et al. Composition design, optical gap and stability investigations of lead-free halide double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(29): 15031-15037.
- [35] Zhou J, Rong X M, Molokeev M S, et al. Exploring the transposition effects on the electronic and optical

- properties of $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ via a combined computational-experimental approach[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(5): 2346-2352.
- [36] Karmakar A, Dodd M S, Agnihotri S, et al. Cu(II)-doped $\text{Cs}_2\text{SbAgCl}_6$ double perovskite: a lead-free, low-bandgap material[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(22): 8280-8290.
- [37] McClure E T, Ball M R, Windl W, et al. $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X = Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(5): 1348-1354.
- [38] Slavney A H, Hu T, Lindenberg A M, et al. A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7): 2138-2141.
- [39] Yang J, Bao C X, Ning W H, et al. Stable, high-sensitivity and fast-response photodetectors based on lead-free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite films[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019: 1801732.
- [40] Dang Y Y, Tong G Q, Song W T, et al. Interface engineering strategies towards $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ single-crystalline photodetectors with good Ohmic contact behaviours[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(1): 276-284.
- [41] 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]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(19): 1900491.
- [42] Steele J A, Pan W C, Martin C, et al. Photophysical pathways in highly sensitive $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double-perovskite single-crystal X-ray detectors[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(46): 1804450.
- [43] 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]. *Nature Photonics*, 2017, 11(11): 726-732.
- [44] Zhang Z Z, Liang Y Q, Huang H L, et al. Stable and highly efficient photocatalysis with lead-free double-perovskite of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(22): 7263-7267.
- [45] 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.
- [46] Wang M, Zeng P, Bai S, et al. High-quality sequential-vapor-deposited $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ thin films for lead-free perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2018, 2(12): 1800217.
- [47] Ahmad R, Nutan G V, Singh D, et al. Colloidal lead-free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite nanocrystals: synthesis, uniform thin-film fabrication, and application in solution-processed solar cells[J]. *Nano Research*, 2021, 14(4): 1126-1134.
- [48] Wang B N, Li N, Yang L, et al. Chlorophyll derivative-sensitized TiO_2 electron transport layer for record efficiency of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(5): 2207-2211.
- [49] Volonakis G, Filip M R, Haghighirad A A, et al. Lead-free halide double perovskites via heterovalent substitution of noble metals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(7): 1254-1259.
- [50] 方红华, 黎潇泽, 周运科, 等. 钙钛矿中热载流子的超快光谱探测[J]. *光学学报*, 2021, 41(8): 0823009. Fang H H, Li X Z, Zhou Y K, et al. Ultrafast spectroscopy of hot carriers in perovskites[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(8): 0823009.
- [51] Vigneshwaran M, Ohta T, Iikubo S, et al. Facile synthesis and characterization of sulfur doped low bandgap bismuth based perovskites by soluble precursor route[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(18): 6436-6440.
- [52] Wong-Ng W, Kaduk J A, Luong M, et al. X-ray diffraction study and powder patterns of double-perovskites Sr_2RSbO_6 (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, and Lu)[J]. *Powder Diffraction*, 2014, 29(4): 371-378.
- [53] Lozhkina O A, Murashkina A A, Elizarov M S, et al. Microstructural analysis and optical properties of the halide double perovskite $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ single crystals[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 694: 18-22.
- [54] Filip M R, Hillman S, Haghighirad A A, et al. Band gaps of the lead-free halide double perovskites $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ from theory and experiment[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(13): 2579-2585.
- [55] Cheng P F, Wu T, Li Y J, et al. Combining theory and experiment in the design of a lead-free $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{AgBiI}_6$ double perovskite[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(18): 9598-9601.
- [56] Kieslich G, Sun S J, Cheetham A K. An extended Tolerance Factor approach for organic-inorganic perovskites [J]. *Chemical Science*, 2015, 6(6): 3430-3433.
- [57] Chen S S, Lee K C, Zhang Z G, et al. An indacenodithiophene-quinoxaline polymer prepared by direct arylation polymerization for organic photovoltaics [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(2): 527-536.
- [58] Li C H, Lu X G, Ding W Z, et al. Formability of ABX_3 (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites[J]. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 2008, 64(6): 702-707.
- [59] Bartel C J, Sutton C, Goldsmith B R, et al. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides[J]. *Science Advances*, 2019, 5(2): eaav0693.
- [60] Su J, Mou T, Wen J, et al. First-principles study on the structure, electronic, and optical properties of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-x}\text{Cl}_x$ mixed-halide double perovskites[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(9): 5371-5377.
- [61] Schade L, Wright A D, Johnson R D, et al. Structural and optical properties of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(1): 299-305.
- [62] Hoye R L Z, Eyre L, Wei F X, et al. Fundamental carrier lifetime exceeding 1 μs in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(15): 1800464.

- [63] Zhang Z, Cao D, Huang Z J, et al. Gamma-ray detection using Bi-poor $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite single crystals[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(8): 2001575.
- [64] Shi D, Adinolfi V, Comin R, et al. Solar cells. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals[J]. *Science*, 2015, 347(6221): 519-522.
- [65] Pantaler M, Cho K T, Queloz V I E, et al. Hysteresis-free lead-free double-perovskite solar cells by interface engineering[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(8): 1781-1786.
- [66] Mazzi K A, Luscombe C K. The future of organic photovoltaics[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(1): 78-90.
- [67] Chang C Y, Huang W K, Chang Y C, et al. A solution-processed n-doped fullerene cathode interfacial layer for efficient and stable large-area perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(2): 640-648.
- [68] Li C, Wang F Z, Xu J, et al. Efficient perovskite/fullerene planar heterojunction solar cells with enhanced charge extraction and suppressed charge recombination [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(21): 9771-9778.
- [69] Saliba M, Orlandi S, Matsui T, et al. A molecularly engineered hole-transporting material for efficient perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2016, 4(2): 640-648.
- [70] Gu Z W, Chen F, Zhang X Q, et al. Novel planar heterostructure perovskite solar cells with CdS nanorods array as electron transport layer[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 140: 396-404.
- [71] Yan W B, Li Y L, Li Y, et al. Stable high-performance hybrid perovskite solar cells with ultrathin polythiophene as hole-transporting layer[J]. *Nano Research*, 2015, 8(8): 2474-2480.
- [72] Wu W Q, Huang F Z, Chen D H, et al. Thin films of dendritic anatase titania nanowires enable effective hole-blocking and efficient light-harvesting for high-performance mesoscopic perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(21): 3264-3272.
- [73] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells[J]. *Nature*, 2015, 517(7535): 476-480.
- [74] Manser J S, Christians J A, Kamat P V. Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(21): 12956-13008.
- [75] Zhao Y X, Zhu K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(3): 655-689.
- [76] Zhao Y X, Zhu K. Solution chemistry engineering toward high-efficiency perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(23): 4175-4186.
- [77] Zhang W, Eperon G E, Snaith H J. Metal halide perovskites for energy applications[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16048.
- [78] Luo J J, Wang X M, Li S R, et al. Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites[J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 541-545.
- [79] Ahn C W, Jo J H, Kim J C, et al. Highly ordered lead-free double perovskite halides by design[J]. *Journal of Materiomics*, 2020, 6(4): 651-660.
- [80] Yang B, Pan W C, Wu H D, et al. Heteroepitaxial passivation of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ wafers with suppressed ionic migration for X-ray imaging[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1989.
- [81] Dunlap-Shohl W A, Zhou Y Y, Padture N P, et al. Synthetic approaches for halide perovskite thin films[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(5): 3193-3295.
- [82] Jung Y S, Hwang K, Heo Y J, et al. Progress in scalable coating and roll-to-roll compatible printing processes of perovskite solar cells toward realization of commercialization[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(9): 1701182.
- [83] Greul E, Petrus M L, Binek A, et al. Highly stable, phase pure $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite thin films for optoelectronic applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(37): 19972-19981.
- [84] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, et al. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(1): 151-157.
- [85] Wang Q, Shao Y C, Dong Q F, et al. Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(7): 2359-2365.
- [86] Zhao Y X, Zhu K. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ -assisted one-step solution growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: structure, charge-carrier dynamics, and photovoltaic properties of perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(18): 9412-9418.
- [87] Kim H B, Choi H, Jeong J, et al. Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(12): 6679-6683.
- [88] 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]. *Advanced Science*, 2018, 5(3): 1700759.
- [89] Li X, Bi D Q, Yi C Y, et al. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells[J]. *Science*, 2016, 353(6294): 58-62.
- [90] Ding B, Gao L L, Liang L S, et al. Facile and scalable fabrication of highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells in air using gas pump method[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(31): 20067-20073.
- [91] Xiu J W, Shao Y F, Chen L X, et al. Defining the composition and electronic structure of large-scale and single-crystalline like $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films fabricated by capillary-assisted dip-coating method[J]. *Materials Today Energy*, 2019, 12: 186-197.
- [92] Riede M, Uhrich C, Widmer J, et al. Efficient organic tandem solar cells based on small molecules[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(16): 3019-3028.

- [93] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395-398.
- [94] Klipfel N, Haris M P U, Kazim S, et al. Structural and photophysical investigation of single-source evaporation of CsFAPbI₃ and FAPbI₃ perovskite thin films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10: 10075-10082.
- [95] Fan P, Gu D, Liang G X, et al. High-performance perovskite CH₃NH₃PbI₃ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 29910.
- [96] Longo G, Gil-Escrig L, Degen M J, et al. Perovskite solar cells prepared by flash evaporation[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(34): 7376-7378.
- [97] Fan P, Peng H X, Zheng Z H, et al. Single-source vapor-deposited Cs₂AgBiBr₆ thin films for lead-free perovskite solar cells[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(12): 1760.
- [98] Burwig T, Guc M, Izquierdo-Roca V, et al. Synthesis and crystal structure evolution of Co-evaporated Cs₂AgBiBr₆ thin films upon thermal treatment[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(17): 9249-9255.
- [99] Creutz S E, Crites E N, de Siena M C, et al. Colloidal nanocrystals of lead-free double-perovskite (elpasolite) semiconductors: synthesis and anion exchange to access new materials[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(2): 1118-1123.
- [100] Yang B, Chen J S, Yang S Q, et al. Lead-free silver-bismuth halide double perovskite nanocrystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(19): 5359-5363.
- [101] Rajagopal A, Yao K, Jen A K Y. Toward perovskite solar cell commercialization: a perspective and research roadmap based on interfacial engineering[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(32): e1800455.
- [102] Yang X Q, Wang W, Ran R, et al. Recent advances in Cs₂AgBiBr₆-based halide double perovskites as lead-free and inorganic light absorbers for perovskite solar cells[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(9): 10513-10528.
- [103] Igbari F, Wang R, Wang Z K, et al. Composition stoichiometry of Cs₂AgBiBr₆ films for highly efficient lead-free perovskite solar cells[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(3): 2066-2073.
- [104] Sirtl M T, Armer M, Reb L K, et al. Optoelectronic properties of Cs₂AgBiBr₆ thin films: the influence of precursor stoichiometry[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(12): 11597-11609.
- [105] Zhao D D, Wang B Z, Liang C, et al. Facile deposition of high-quality Cs₂AgBiBr₆ films for efficient double perovskite solar cells[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(8): 1518-1525.
- [106] Ning W H, Wang F, Wu B, et al. Long electron-hole diffusion length in high-quality lead-free double perovskite films[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): e1706246.
- [107] Pai N, Lu J F, Wang M C, et al. Enhancement of the intrinsic light harvesting capacity of Cs₂AgBiBr₆ double perovskite *via* modification with sulphide[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(4): 2008-2020.
- [108] Luo T, Zhang Y L, Chang X M, et al. Dual interfacial engineering for efficient Cs₂AgBiBr₆ based solar cells[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 53: 372-378.
- [109] 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 Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(42): 47408-47415.
- [110] Wang B N, Yang L, Dall' Agnese C X, et al. Photoactive Zn-chlorophyll hole transporter-sensitized lead-free Cs₂AgBiBr₆ perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(7): 2000166.
- [111] Li Z X, Wang P, Ma C, et al. Single-layered MXene nanosheets doping TiO₂ for efficient and stable double perovskite solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(6): 2593-2600.
- [112] Yang X Q, Chen Y H, Liu P Y, et al. Simultaneous power conversion efficiency and stability enhancement of Cs₂AgBiBr₆ lead-free inorganic perovskite solar cell through adopting a multifunctional dye interlayer[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(23): 2001557.
- [113] Liu G H, Wu C C, Zhang Z H, et al. Ultraviolet-protective transparent photovoltaics based on lead-free double perovskites[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(5): 2000056.
- [114] Hadi M A, Islam M N, Podder J. Indirect to direct band gap transition through order to disorder transformation of Cs₂AgBiBr₆ *via* creating antisite defects for optoelectronic and photovoltaic applications[J]. *RSC Advances*, 2022, 12: 15461-15469.
- [115] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(3): 510-519.
- [116] Jaffe A, Lin Y, Karunadasa H I. Halide perovskites under pressure: accessing new properties through lattice compression[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(7): 1549-1555.
- [117] Li Q, Wang Y G, Pan W C, et al. High-pressure band-gap engineering in lead-free Cs₂AgBiBr₆ double perovskite [J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 56(50): 15969-15973.
- [118] Fan R D, Huang Y, Wang L G, et al. The progress of interface design in perovskite-based solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(17): 1600460.
- [119] Tress W, Yavari M, Domanski K, et al. Interpretation and evolution of open-circuit voltage, recombination, ideality factor and subgap defect states during reversible light-soaking and irreversible degradation of perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(1): 151-165.
- [120] Yang B, Hong F, Chen J S, et al. Colloidal synthesis and charge-carrier dynamics of Cs₂AgSb_{1-y}Bi_yX₆ (X: Br, Cl; 0 ≤ y ≤ 1) double perovskite nanocrystals[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(8): 2278-2283.