

# Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池研究进展

张伦, 吕梅, 朱俊

(合肥工业大学 仪器科学与光电工程学院, 测量理论与精密仪器安徽省重点实验室, 合肥 230009)

**摘要:** 近年来, 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池以其优异的性能和低廉的制造成本受到了广泛关注。然而, 其含有铅元素的毒性以及稳定性阻碍了进一步商业化应用。双钙钛矿材料 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 具有稳定性优异、毒性低、载流子寿命长和载流子有效质量小的优势, 是一种颇具潜力的光伏材料, 已被应用于太阳能电池并展现出良好的性能。但是 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率还无法与有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池相媲美, 发展仍面临诸多挑战。本文首先介绍了 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 的晶体结构及容忍因子等结构参数; 然后介绍了溶液法、反溶剂辅助成膜法、气相法、真空辅助成膜法以及喷涂法等薄膜制备工艺的进展, 评述了各种薄膜制备工艺的优缺点; 接着从元素掺杂、添加剂工程及界面工程(界面能级匹配和界面缺陷钝化)三方面介绍了 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池的性能优化策略, 结合近年来的研究进展进行了评述; 最后指出 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池面临的挑战, 并从前驱体溶剂工程、带隙工程以及器件降解机理三方面展望了未来研究方向。

**关键词:** Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>; 太阳能电池; 光电转换效率; 双钙钛矿; 综述

**中图分类号:** TM914 **文献标志码:** A

## Research Progress of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> Perovskite Solar Cell

ZHANG Lun, LYU Mei, ZHU Jun

(Anhui Province Key Laboratory of Measuring Theory and Precision Instrument, School of Instrument Science and Optoelectronics Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** In recent years, organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have received a lot of attention for their excellent performance and low manufacturing cost. However, the toxicity of lead in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells and instability inhibits its further commercialization. Double perovskite Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> possess excellent stability, low toxicity, long carrier lifetime, and small effective carrier mass, and is considered as a promising photovoltaic material. It has been applied in solar cells and displayed superior performance. However, the power conversion efficiency of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> perovskite solar cell still lags behind organic-inorganic hybrid perovskite solar cells, and its development faces various challenges. This review firstly introduces the crystal structure and the structural parameters such as tolerance factor of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>. And then, the progress of thin film preparation technologies such as solution processing method, anti-solvent assisted film forming method, vapor deposition processing method, vacuum-assisted film forming method, spray-coating method are summarized, and the advantages and disadvantages

收稿日期: 2023-01-31; 收到修改稿日期: 2023-04-28; 网络出版日期: 2023-06-02

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFE0101300); 中央高校基本科研专项资金(JZ2022HGTA0327, JZ2021HGQA0264)  
National Key R&D Program of China (2019YFE0101300); Fundamental Research Funds for the Central Universities (JZ2022HGTA0327, JZ2021HGQA0264)

作者简介: 张伦(1992-), 男, 博士研究生. E-mail: zhanglunme@163.com

ZHANG Lun (1992-), male, PhD candidate. E-mail: zhanglunme@163.com

通信作者: 朱俊, 教授. E-mail: jzhu@hfut.edu.cn

ZHU Jun, professor. E-mail: jzhu@hfut.edu.cn

of various preparation technologies are discussed. The performance optimization strategies of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> perovskite solar cells are analyzed from three aspects: element doping, additive engineering, and interface engineering (interface energy level matching and interface defect passivation), and the research progress in recent years is reviewed. Finally, the challenges faced by Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> perovskite solar cells are pointed out, and future research directions are prospected from three aspects: precursor solvent engineering, bandgap engineering, and device degradation mechanism.

**Key words:** Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>; solar cell; power conversion efficiency; double perovskites; review

人类进入 21 世纪, 随着科学技术的发展日新月异, 物质文明的快速进步消耗了大量化石资源, 能源紧缺、环境破坏与气候变暖的问题日益突出。太阳能是一种清洁且储量丰富的可再生能源, 发展太阳能不仅有助于解决人类面临的化石资源紧缺的问题, 而且对治理环境及缓解全球变暖都具有重要意义。2009 年, 钙钛矿太阳能电池最早由日本科学家报道<sup>[1]</sup>, 目前光电转换效率已经达到 25.8%<sup>[2]</sup>, 展现出巨大的应用前景。

高效率的钙钛矿太阳能电池一般使用含有铅的钙钛矿组分, 发展无铅钙钛矿材料及太阳能电池有利于人体健康和环境保护。近年来, 研究者已经发现了若干种无铅钙钛矿材料<sup>[3-7]</sup>。其中锡和铅属于同一主族, 具有相似的电子结构, 优势明显<sup>[8-9]</sup>, 锡基钙钛矿太阳能电池目前的光电转换效率已经超过 14%<sup>[10-12]</sup>。但是锡基钙钛矿材料中的 Sn<sup>2+</sup>很容易被氧化为 Sn<sup>4+</sup>, 在空气中极不稳定, 限制了它的应用前景。

与锡基钙钛矿相比, 双钙钛矿作为一种新型无铅钙钛矿材料, 具有优异的稳定性<sup>[13-17]</sup>和良好的光伏特性<sup>[18-20]</sup>。其中, Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 具有长的载流子寿命、小的载流子有效质量, 在高温(430 °C)下不会发生相变, 并且在 60%相对湿度的环境中存放三个月以上依然能保持原有性能<sup>[13-14]</sup>。2017 年, Greul 等<sup>[21]</sup>首次报道了 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池, 光电转换效率为 2.43%, 且具有优异的稳定性。目前 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池的最高光电转换效率已达到 6.37%<sup>[22]</sup>。

相比于铅基钙钛矿太阳能电池<sup>[2,23-26]</sup>, Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率还有非常大的上升空间<sup>[20,27-29]</sup>。本文简要综述了近年来 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池的研究进展, 总结 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 薄膜的制备工艺、元素掺杂、添加剂工程和界面工程方面取得的成就, 最后展望了 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池未来的发展方向。

## 1 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 晶体结构

卤化物钙钛矿的化学式为 ABX<sub>3</sub>, 其中 A(Cs<sup>+</sup>,

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (MA<sup>+</sup>), CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (FA<sup>+</sup>)等)为半径较大的无机或有机一价阳离子, B(Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>等)为二价阳离子, X(Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>等)为一价卤素或拟卤素阴离子。在 ABX<sub>3</sub> 的晶体结构中, A 位阳离子位于立方体的顶角, B 位阳离子位于立方晶胞体心, X 位阴离子位于立方体面心(图 1(a))。双钙钛矿的化学式为 A<sub>2</sub>B<sup>+</sup>B<sup>3+</sup>X<sub>6</sub>, 用一对异价金属阳离子(B<sup>+</sup>/B<sup>3+</sup>)取代两个 B 位二价阳离子, 形成了具有交替八面体结构的晶格堆积(图 1(b))。为了使 A<sub>2</sub>B<sup>+</sup>B<sup>3+</sup>X<sub>6</sub> 的晶体结构具有更好的稳定性和更高的缺陷容忍度, 常见的化学组分一般采用 Cs<sup>+</sup>(A 位), Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>+</sup>、Au<sup>+</sup>(B<sup>+</sup>位), Bi<sup>3+</sup>、Sb<sup>3+</sup>、In<sup>3+</sup>(B<sup>3+</sup>位)和 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>(X 位)等<sup>[13-17]</sup>。其中 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 具有环境友好性和长期稳定性, 晶格中的 B<sup>+</sup>和 B<sup>3+</sup>位分别被 Ag<sup>+</sup>和 Bi<sup>3+</sup>离子占据。由于 Ag<sup>+</sup>(129 pm)和 Bi<sup>3+</sup>(117 pm)半径不同, 导致 Ag-Br 和 Bi-Br 的键长略有差异, 但并没有引起晶格畸变<sup>[30]</sup>。

钙钛矿晶格结构的稳定性通常由两个经验参数来描述, 即八面体因子  $\mu$  和 Goldschmidt 容忍因子  $t$ 。式(1)和式(2)中  $r_A$ 、 $r_B$  和  $r_X$  分别代表 A、B 和 X 位的离子半径。研究表明, 一般情况下, 在  $0.44 < \mu < 0.90$  和  $0.81 < t < 1.11$ <sup>[31]</sup>时, 钙钛矿的晶体结构是稳定的。

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (1)$$

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

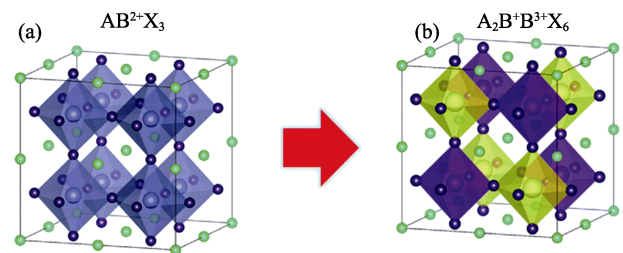


图 1 (a)钙钛矿 ABX<sub>3</sub>和(b)双钙钛矿 A<sub>2</sub>B<sup>+</sup>B<sup>3+</sup>X<sub>6</sub> 晶体结构示意图<sup>[30]</sup>

Fig. 1 (a) Crystal structure diagrams of perovskite ABX<sub>3</sub> and (b) double perovskite A<sub>2</sub>B<sup>+</sup>B<sup>3+</sup>X<sub>6</sub><sup>[30]</sup>

为了更精确地描述钙钛矿的稳定性, 研究者们对上述因子参数进行了一些改进和修正, 比如 Bartel 等<sup>[32]</sup>引入容忍因子  $\tau$ (式(3))。

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

其中,  $n_A$  代表 A 的氧化数,  $r_A$ 、 $r_B$  和  $r_X$  分别代表 A、B 和 X 位的离子半径(pm)。钙钛矿的结构稳定性随着  $\tau$  增大而降低, 与  $\tau$  呈现出单调依赖性, 当  $1.20 < \tau < 4.18$  时(图 2), 有望获得稳定的钙钛矿结构<sup>[30]</sup>。计算得到  $\text{CsPbI}_3$  的  $t$ 、 $\mu$  和  $\tau$  分别为 0.85、0.61、4.3<sup>[30]</sup>, 超出了稳定区间。相应地,  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  的  $t$ 、 $\mu$  和  $\tau$  分别为 0.89、0.56 和 3.96<sup>[33]</sup>, 表明它的晶体结构是稳定的。

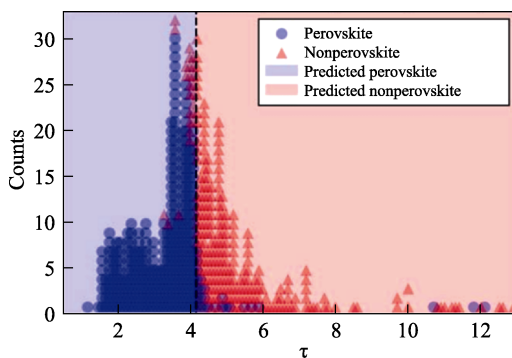


图 2 公式(3)中  $\tau$  的取值范围<sup>[32]</sup>

Fig. 2 Value range of  $\tau$  in Eq. (3)<sup>[32]</sup>

## 2 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的制备工艺

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜作为吸光层是太阳能电池重要组成部分, 其制备方法以及薄膜表面形貌和覆盖率直接影响太阳能电池光电转换效率。目前,  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的制备方法有以下五种: 溶液法(图 3(a))<sup>[19,34]</sup>、反溶剂辅助成膜法(图 3(b))<sup>[8]</sup>、气相法(图 3(c))<sup>[35-36]</sup>、真空辅助成膜法(图 3(d))<sup>[37]</sup>以及喷涂法(图 3(e))<sup>[38]</sup>。

**溶液法:** 将钙钛矿前驱体溶液旋涂在基底上并通过退火促进晶体生长, 最后获得钙钛矿薄膜。Greul 等<sup>[19]</sup>首次通过溶液法制备了  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿太阳能电池。由于  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  结晶速度快, 因此在薄膜表面形成了大量的团聚物, 需要对  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的制备方法进一步优化。钙钛矿前驱体溶剂会对钙钛矿薄膜的形貌产生显著影响<sup>[39]</sup>。在配制前驱体溶液时, 通常选择具有高溶解性、低沸点和高蒸汽压的有机溶剂<sup>[40-41]</sup>。研究发现, 二甲基亚砜(DMSO)溶剂对  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  有较高的溶解度<sup>[8]</sup>, 常被用作沉积  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的前驱体溶剂<sup>[42-44]</sup>。然而, DMSO 的沸点高(189 °C)、蒸汽压低(20 °C 时为 56 Pa), 不利于制备高质量的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜(图 4(a))<sup>[34,45-47]</sup>。为了解决这一问题, 研究者向 DMSO 中加入了具有低沸点(153 °C)和高蒸汽压(20 °C 时为 360 Pa)的

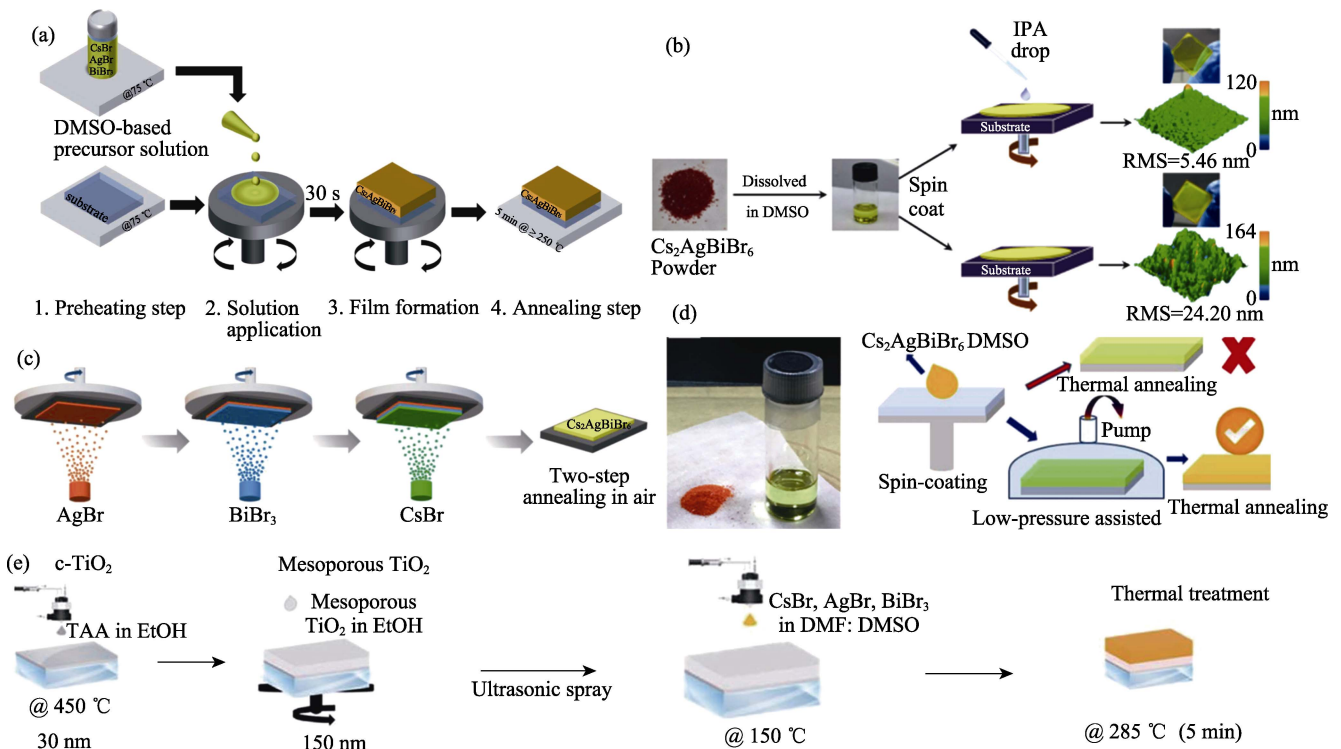


图 3  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的制备工艺

Fig. 3 Fabrication processes of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  films

(a) Solution processing method<sup>[19]</sup>; (b) Anti-solvent assisted film forming method<sup>[8]</sup>; (c) Vapor deposition processing method<sup>[35]</sup>; (d) Vacuum-assisted film forming method<sup>[37]</sup>; (e) Spray-coating method<sup>[38]</sup>

$N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF), 通过溶液法制备了高质量的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜(图 4(b))<sup>[34]</sup>。

**反溶剂辅助成膜法:** 在旋涂钙钛矿薄膜过程中, 通过滴加非极性反溶剂快速冲洗前驱液的溶剂, 使前驱液呈现出过饱和状态并加速钙钛矿成核和结晶, 从而获得高质量钙钛矿薄膜。选择反溶剂必须考虑极性、沸点、相容性等因素。Gao 等<sup>[8]</sup>选取甲苯、氯苯、异丙醇、乙醇和甲醇作为反溶剂, 研究了它们对  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜形貌的影响。由于异丙醇具有合适的极性(甲醇>乙醇>异丙醇>氯苯>甲苯)和沸点(氯苯>甲苯>异丙醇>乙醇>甲醇), 作为反溶剂的效果较好, 最终获得了表面光滑、无针孔的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜。另外, 该方法受反溶剂滴加时间影响较大, 工艺重复性有待提升。

**气相法:** 将卤化物前驱物放置于蒸发热源中, 然后通过控制热源的温度调控卤化物前驱体的沉积速率, 最终获得钙钛矿薄膜。Wang 等<sup>[35]</sup>利用连续气相法, 通过优化反应物的比例以及退火工艺制备出了大晶粒尺寸的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜。研究发现, 在制备钙钛矿薄膜过程中提高  $\text{BiBr}_3$  含量更有利于钙钛矿晶体生长, 其钙钛矿太阳能电池的光电转换效率达到了 1.37%。Igbari 等<sup>[36]</sup>对比了溶液法和气相法的差异, 发现溶液法制备的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜具有更精确的化学计量比, 更容易形成高结晶度、大晶粒尺寸的钙钛矿薄膜(图 4(c, d)), 两种方法制备的太阳能电池的光电转换效率分别为 2.51%和 1.41%。气相法制备钙钛矿薄膜仍需进一步优化, 例如, 通

过精确调控反应物的化学计量比减少杂质相。另外, 气相法对真空沉积设备的需求一定程度上限制了它的广泛应用。

**真空辅助成膜法:** 将溶液沉积的钙钛矿薄膜快速转移到真空腔室中, 在设定真空度下对薄膜进行低压处理, 最后通过退火获得高质量钙钛矿薄膜。Wu 等<sup>[37]</sup>采用真空辅助成膜法制备的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜比溶液法制备的薄膜具有更高的结晶度, 相应钙钛矿太阳能电池的光电转换效率达到了 1.44%。他们通过调节低压设备的压力, 优化了钙钛矿薄膜中残留溶剂的蒸发速率, 从而制备出致密、均匀和全覆盖的钙钛矿薄膜<sup>[48]</sup>。同样, 该方法必须使用真空设备。

**喷涂法:** 利用超声喷雾将钙钛矿前驱液均匀地喷涂到基底上, 形成钙钛矿薄膜。喷涂设备中的压电传感器能够产生微米级的液滴, 有利于提升钙钛矿薄膜的均匀性<sup>[49]</sup>。Cloots 课题组<sup>[38]</sup>比较了喷涂法和溶液法的差异, 发现喷涂法制备的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的晶粒连接更紧密, 并且荧光更强, 更有利于抑制载流子的非辐射复合, 相应器件的开路电压从 0.83 V 提升到 1.09 V。但是, 喷涂法的溶液使用量较大, 且易产生大量溶剂蒸汽。

### 3 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 钙钛矿太阳能电池的性能优化策略

#### 3.1 元素掺杂

各组分的比例变化都会对钙钛矿的结构、薄膜的形貌以及光电性质产生显著影响<sup>[9,50-52]</sup>。研究发现, 采用少量的一价金属离子取代 A 位的  $\text{Cs}^+$  离子, 不仅能够改善钙钛矿薄膜的形貌, 而且能够调控钙钛矿薄膜的带隙<sup>[53-54]</sup>。Zhang 等<sup>[53]</sup>首次报道了  $\text{Rb}^+$  离子掺杂对  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿太阳能电池性能的影响, 发现采用适量的  $\text{Rb}^+$  离子取代  $\text{Cs}^+$  离子既可以提高  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的质量, 又可以增强  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的吸光能力。但  $\text{Rb}^+$  浓度过量后,  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的表面会形成针孔, 导致器件性能降低。适量  $\text{Rb}^+$  离子取代将钙钛矿太阳能电池的短路电流从  $1.73 \text{ mA/cm}^2$  提升到  $1.94 \text{ mA/cm}^2$ , 光电转换效率从 1.21%提升到 1.39%。Li 等<sup>[54]</sup>通过调控碱金属离子 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) 的掺杂比例, 制备出表面光滑的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜(图 5(a)), 其中采用 Li 掺杂的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的带隙从 1.89 eV 减小到 1.82 eV, 相应钙钛矿太阳能电池的短路电流从  $2.43 \text{ mA/cm}^2$  提升到  $3.15 \text{ mA/cm}^2$ , 光电转换效率从 1.77%提高到 2.57%, 如图 5(b)所示。

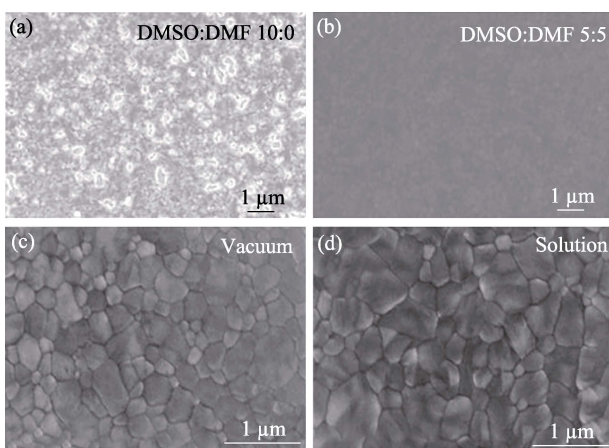


图 4 采用(a) DMSO 和(b) DMSO+DMF 作为前驱溶剂沉积的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  膜的 SEM 照片<sup>[34]</sup>; (c)气相法和(d)溶液法制备的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的 SEM 照片<sup>[36]</sup>

Fig. 4 SEM images of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  films deposited using (a) DMSO and (b) DMSO+DMF as precursor solvents<sup>[34]</sup> and prepared by (c) vapor deposition<sup>[36]</sup> and (d) solution processing<sup>[36]</sup>

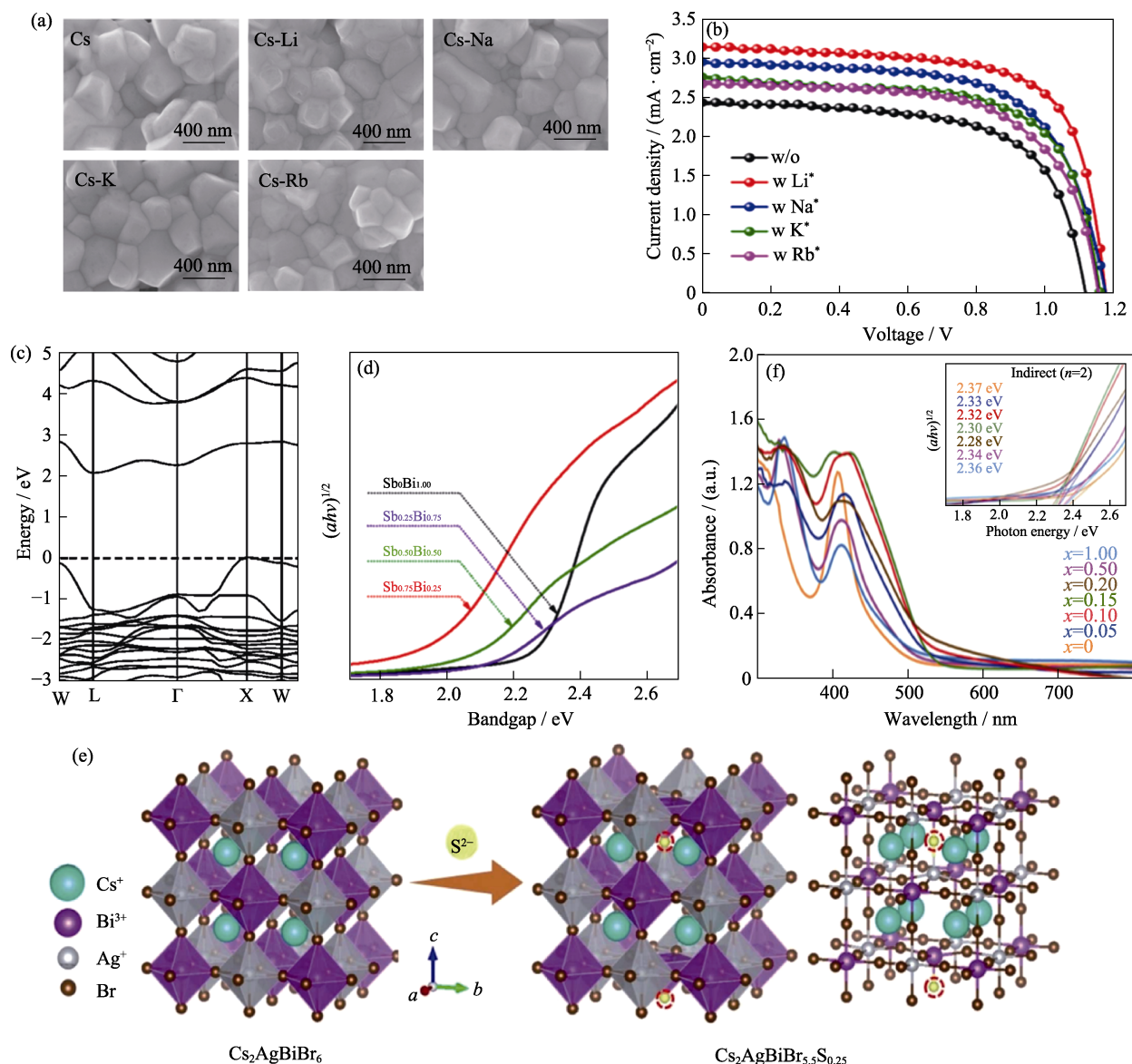


图 5 离子掺杂优化  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿太阳能电池

Fig. 5 Ion doped  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  perovskite solar cells

(a) SEM images of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ,  $\text{Cs}_{1.99}\text{Li}_{0.01}\text{AgBiBr}_6$  (Cs),  $\text{Cs}_{1.99}\text{Na}_{0.01}\text{AgBiBr}_6$  (Cs-Na),  $\text{Cs}_{1.99}\text{K}_{0.01}\text{AgBiBr}_6$  (Cs-K), and  $\text{Cs}_{1.99}\text{Rb}_{0.01}\text{AgBiBr}_6$  (Cs-Rb) films; (b)  $J$ - $V$  curves of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  perovskite solar cells (w/o:  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ , w  $\text{Li}^+$ :  $\text{Cs}_{1.99}\text{Li}_{0.01}\text{AgBiBr}_6$ , w  $\text{Na}^+$ :  $\text{Cs}_{1.99}\text{Na}_{0.01}\text{AgBiBr}_6$ , w  $\text{K}^+$ :  $\text{Cs}_{1.99}\text{K}_{0.01}\text{AgBiBr}_6$ , w  $\text{Rb}^+$ :  $\text{Cs}_{1.99}\text{Rb}_{0.01}\text{AgBiBr}_6$ )<sup>[54]</sup>; (c) Band structure diagram for  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ <sup>[57]</sup>; (d) Tauc plots of  $\text{Cs}_2\text{AgSb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Br}_6$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ ) films<sup>[58]</sup>; (e) Crystal structure diagram of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-2x}\text{S}_x$ ; (f) UV-Vis absorption spectra with inset showing corresponding Tauc plots (right) of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-2x}\text{S}_x$  film<sup>[60]</sup>. Colorful figures are available on website

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  能带(图 5(c))的密度泛函理论(DFT)计算结果发现  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  具有大的间接带隙 (2.06 eV)<sup>[55-57]</sup>, 与单结太阳能电池的理想带隙 1.3 eV 相差较大, 且间接带隙会导致光吸收系数不高, 不利于制备高效率的单结太阳能电池。B 位上掺杂金属离子可以改变带隙。Liu 等<sup>[58]</sup>在  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  晶格中掺杂 Sb, 拓宽了  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的吸光范围, 将薄膜的间接带隙从 2.22 eV 降低至 1.97 eV(图 5(d))。然而  $\text{Cs}_2\text{AgSb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Br}_6$  薄膜覆盖率差且存在许多针孔, 导致钙钛矿太阳能电池的光电转换效率仅达到 0.25%。并且 Pantaler 等<sup>[59]</sup>发现 Sb 掺杂虽然能够

调控  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的带隙, 但是 Sb 取代 Bi 会在  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜中产生大量空位等缺陷, 最终只获得光电转换效率为 0.28%的钙钛矿太阳能电池。今后还需要进一步优化 Sb 掺杂策略, 以避免额外产生的空位等缺陷。

X 位上的阴离子种类对双钙钛矿材料的带隙也有显著的影响。除了卤素阴离子, Pai 等<sup>[60]</sup>将硫化物引入  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿前驱体溶液中, 制备了  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-2x}\text{S}_x$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.50, 1.0$ ) 薄膜, 发现  $\text{S}^{2-}$  离子进入钙钛矿晶格后, 能够显著提高  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的结晶度和吸光能力, 薄膜的带

隙从 2.37 eV 降至 2.28 eV, 如图 5(e, f)所示。相应钙钛矿太阳能电池的短路电流从 2.10 mA/cm<sup>2</sup> 提升到 3.20 mA/cm<sup>2</sup>, 光电转换效率从 1.40% 提高到 1.90%。

最近, Zhang 等<sup>[22]</sup>采用氢化法将氢原子掺入到了 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 晶格间隙, 通过密度泛函理论计算发现氢原子的能带与 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 的价带能级和导带能级进行耦合, 价带能级从 -6.20 eV 上移至 -5.33 eV, 导带能级从 -4.06 eV 上移至 -3.72 eV, 氢化后 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 的带隙从 2.18 eV 减小到 1.64 eV, 吸光范围显著拓宽, 相应器件的短路电流从 1.03 mA/cm<sup>2</sup> 提升到 11.40 mA/cm<sup>2</sup>, 光电转换效率从 0.55% 提升至 6.37%, 达到目前 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池的最高值。这项工作为制备低带隙的无铅双钙钛矿提供了一种有效的间位掺杂策略。

### 3.2 添加剂工程

添加剂工程是提高钙钛矿太阳能电池光电转换

效率的有效策略<sup>[61-64]</sup>, 受到了研究者的广泛关注。一般地, 添加剂能够与钙钛矿前驱物发生相互作用, 从而影响钙钛矿薄膜的成核和晶体生长<sup>[65]</sup>, 对调控钙钛矿薄膜的形貌以及缺陷钝化具有重要的作用。

有机阳离子与卤素(拟卤素)阴离子形成的有机盐是一种常见的添加剂, 可以显著提升有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。在 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池中, Wu 等<sup>[66]</sup>将甲胺溴(MABr)添加到 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 前驱体溶液中, 能够诱导 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 形成 Cs<sub>2-x</sub>MA<sub>x</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 中间相(图 6(a)), 延缓 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 薄膜的结晶过程, 高温退火后, 如图 6(b)所示, 与对照组相比, Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 薄膜的针孔消失, 薄膜晶粒尺寸从 420 nm 增加到 640 nm。最后器件的开路电压从 0.92 V 增大至 0.95 V, 短路电流从 2.35 mA/cm<sup>2</sup> 提升到 3.50 mA/cm<sup>2</sup>, 光电转换效率从 1.43% 提升到 2.53%。Shao 课题组<sup>[67]</sup>在

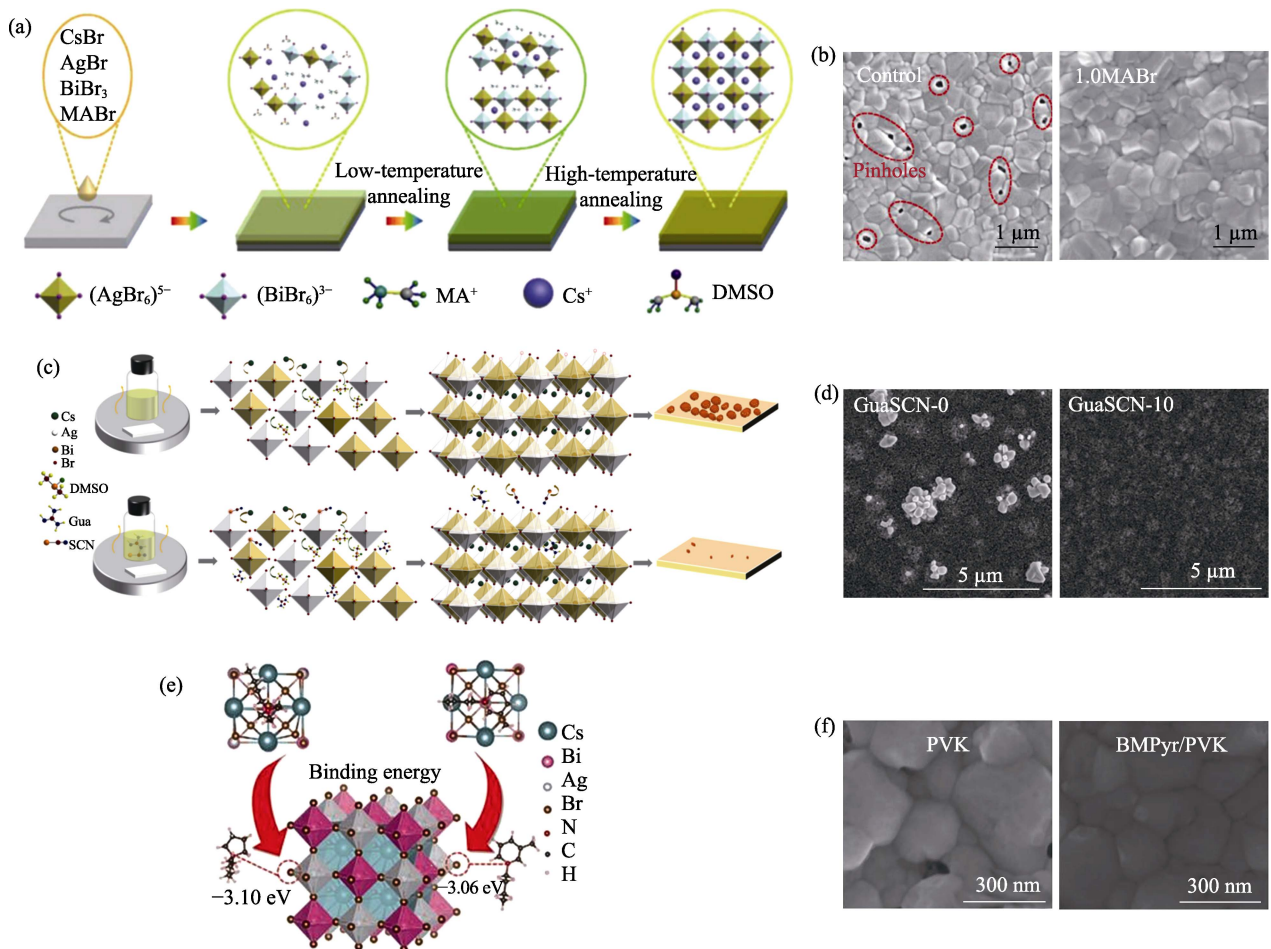


图 6 添加剂工程优化 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 薄膜

Fig. 6 Additive engineering optimization of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> films

(a) Schematic illustration of MABr additive assisted Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> crystallization process; (b) SEM images of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> films prepared (left) without and (right) with MABr<sup>[66]</sup>; (c) Schematic diagram of the mechanism of additive GuaSCN in the formation process of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> film; (d) SEM images of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> films prepared (left) without and (right) with GuaSCN<sup>[67]</sup>; (e) Schematic illustration of BMPyr<sup>+</sup>-Br<sup>-</sup> interaction between ionic liquid BMPyrCl and Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> perovskite; (f) SEM images of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> films prepared (left) without and (right) with BMPyrCl<sup>[70]</sup>.

Colorful figures are available on website

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  前驱体溶液中添加硫氰酸胍(GuaSCN), 发现  $\text{SCN}^-$  能够与  $\text{Ag}^+/\text{Bi}^{3+}$  配位(图 6(c)), 延缓  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的结晶过程, 减少  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜表面的团簇数量(图 6(d)), 相应器件的开路电压从 1.01 V 增大至 1.04 V, 短路电流从  $4.81 \text{ mA/cm}^2$  提升到  $5.42 \text{ mA/cm}^2$ , 光电转换效率从 2.55% 提升到 3.19%。本课题组分别采用醋酸甲脒<sup>[68]</sup>和硫脒<sup>[69]</sup>作为添加剂, 它们对于形成中间相、调控结晶过程以及钝化缺陷都有良好的效果, 使用醋酸甲脒添加剂制备钙钛矿太阳能电池的开路电压可以达到 1.23 V, 是文献报道的较高水平。

离子液体是一种近年来得到重视并引起广泛兴趣的添加剂。Shen 课题组<sup>[70]</sup>在  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  前体溶液中引入离子液体 1-丁基-1-甲基吡咯烷氯化铵(BMPyrCl), 发现 BMPyrCl 中吡咯阳离子与  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  中的溴离子之间具有较高的结合能(图 6(e)), 可以有效抑制溴离子迁移, 降低薄膜的缺陷。在单电子器件的电流-电压测试中, 极限填充电压与缺陷浓度具有线性关系, 添加 BMPyrCl 后, 极限填充电压从 1.43 V 降低到 1.09 V。同时引入 BMPyrCl 后还可以获得具有大晶粒尺寸、无针孔的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜, 如图 6(f)所示。相应器件的开路电压从 1.13 V 提高到 1.20 V, 短路电流从  $2.26 \text{ mA/cm}^2$  提升到  $2.61 \text{ mA/cm}^2$ , 光电转换效率从 1.71% 提升到 2.22%。

### 3.3 界面工程

钙钛矿太阳能电池是所谓的“三明治”结构, 不同功能层之间的界面对于器件性能有重要影响。一方面, 界面两侧材料的能级排列是决定电荷转移性能的关键因素; 另一方面, 界面上存在大量悬挂键, 有时甚至存在孔洞, 这些缺陷会导致严重的界面非辐射复合, 阻碍电池性能。下面将从界面能级匹配<sup>[71-73]</sup>和界面缺陷钝化<sup>[74-78]</sup>两个方面介绍  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿太阳能电池界面工程的研究进展。

#### 3.3.1 界面能级匹配

界面能级匹配通过调节钙钛矿太阳能电池中吸光层的价带与空穴传输层的价带(或吸光层的导带与电子传输层的导带)之间的能级差, 为界面处的电荷转移提供足够的势能并抑制界面电荷复合。 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿与有机-无机杂化钙钛矿的能带位置不同, 导致双钙钛矿与电荷传输层之间的能级失配, 从而制约了器件的开路电压<sup>[72]</sup>。选择合适的电荷传输材料优化能级排列可以解决能级失配的问题。

在钙钛矿/空穴传输层的界面上, Yang 课题组<sup>[71]</sup>选取无机空穴传输材料  $\text{Cu}_2\text{O}$ (价带:  $-5.58 \text{ eV}$ , 导带:

$-3.04 \text{ eV}$ )取代 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD, HOMO 能级:  $-5.20 \text{ eV}$ , LUMO 能级:  $-2.21 \text{ eV}$ )作为  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿太阳能电池的空穴传输层(图 7(a)), 空穴转移时间从 0.63 ns 缩短至 0.14 ns, 表明  $\text{Cu}_2\text{O}$  空穴传输材料更有利于空穴转移。相应太阳能电池的开路电压从 1.083 V 提升到 1.198 V, 短路电流从  $1.35 \text{ mA/cm}^2$  提升到  $1.66 \text{ mA/cm}^2$ , 光电转换效率从 1.03% 提升到 1.52%。Zhang 等<sup>[72]</sup>设计了三种空穴传输层材料: 单一的聚(3-己基噻吩)(P3HT, HTL-1), 双复合空穴传输材料 P3HT/聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA) (HTL-2) 和三复合空穴传输材料 P3HT/ $\text{MoO}_3$ /PTAA (HTL-3)(图 7(b))。由于 HTL-2 和 HTL-3 的 HOMO 能级具有梯度排列的特征, 使  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /HTL-2 和  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /HTL-3 的荧光强度明显降低, 空穴转移得到加强。相应器件的短路电流从  $2.04 \text{ mA/cm}^2$  提升到  $2.29 \text{ mA/cm}^2$  和  $2.66 \text{ mA/cm}^2$ , 光电转换效率从 1.36% 提升到 1.62% 和 1.82%。总的来说, 由于  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  的价带位置较深, 在有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池中应用广泛的 Spiro-OMeTAD 和 PTAA 空穴传输层的价带匹配并不理想, 迫切需要开发具有较深 HOMO 能级的空穴传输层材料。

在钙钛矿/电子传输层的界面上, Luo 等<sup>[73]</sup>制备了具有双电子传输层( $\text{C}_{60}/\text{TiO}_2$ )的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿太阳能电池, 由于  $\text{C}_{60}$  的导带( $-4.0 \text{ eV}$ )介于  $\text{TiO}_2$  的导带( $-4.1 \text{ eV}$ )和  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  的导带( $-3.6 \text{ eV}$ )之间(图 7(c)), 形成了能级梯度, 因此电子转移时间从 50 ns 缩短至 7.9 ns, 电子转移大大加快。相应器件的开路电压从 0.87 V 提升到 1.01 V, 短路电流从  $1.54 \text{ mA/cm}^2$  增大到  $2.25 \text{ mA/cm}^2$ , 光电转换效率从 0.93% 提升到 1.57%。另外, 在有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池中  $\text{SnO}_2$  电子传输层已得到广泛应用, 并创造了若干光电转换效率的纪录。 $\text{SnO}_2$  导带位置比  $\text{TiO}_2$  导带低 0.4 eV 左右, 其与  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  的导带匹配时的电子转移等研究具有重要的意义, 但目前尚无深入报道。

#### 3.3.2 界面缺陷钝化

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜表面中存在许多缺陷, 采用适当的表面钝化可以减少界面处载流子复合。例如, Li 等<sup>[74]</sup>选取聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /空穴传输层的界面层, 发现 PMMA 分子中的  $\text{C}=\text{O}$  官能团能够与  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜表面欠配位的  $\text{Ag}^+$  发生相互作用, 钝化银空位缺陷, 如图 8(a)所示。在 PMMA 钝化界面后, 极限填充电压从 0.99 V 降低到 0.89 V, 器件的开路电压从 1.14 V 提

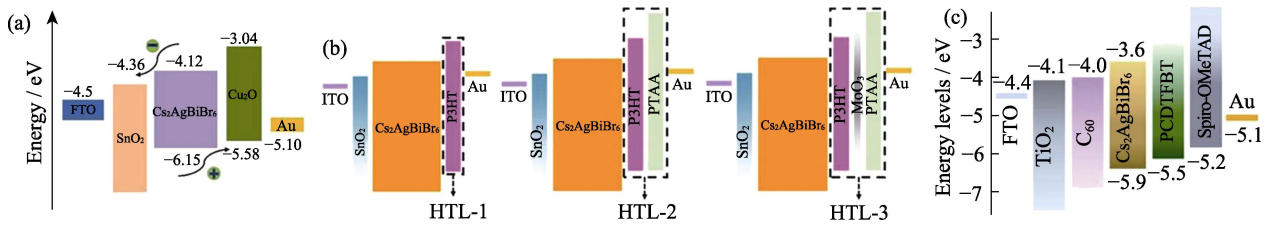


图 7 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池界面能级匹配示意图

Fig. 7 Schematic diagrams of the interface energy level alignments in Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> solar cells (a) Cu<sub>2</sub>O<sup>[71]</sup> and (b) HTL-1, HTL-2 or HTL-3<sup>[72]</sup> as hole transport layers; (c) C<sub>60</sub>/TiO<sub>2</sub> as electron transport layers<sup>[73]</sup>

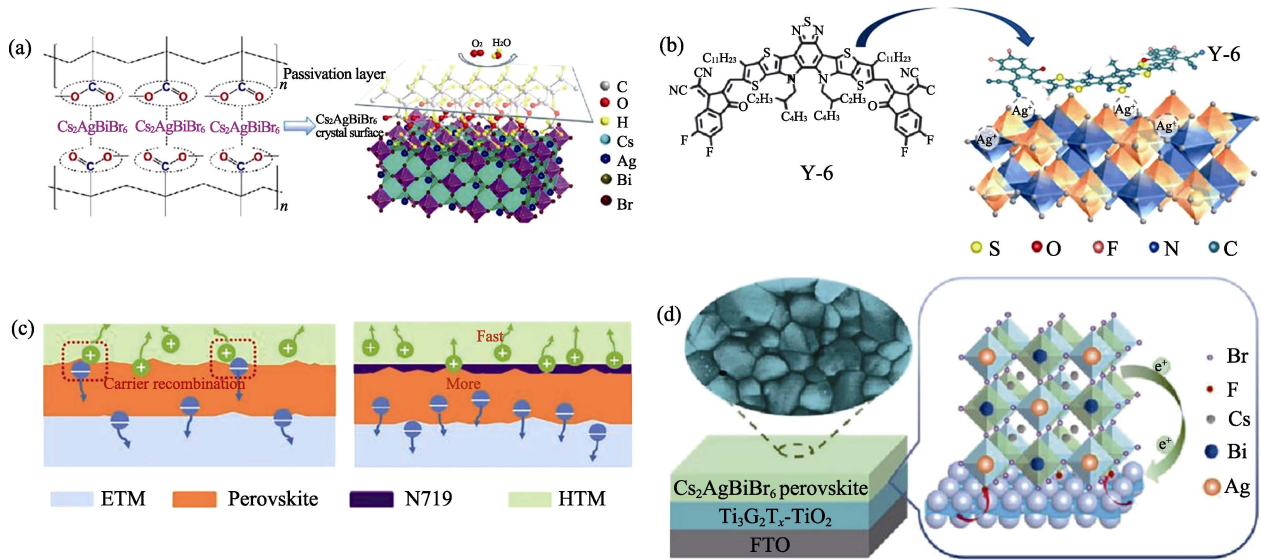


图 8 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池界面缺陷钝化示意图

Fig. 8 Schematic diagrams of interface defect passivation in Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> solar cells (a) PMMA<sup>[74]</sup>, (b) Y-6<sup>[75]</sup> and (c) N719<sup>[76]</sup> passivating Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/HTL interfaces; (d) MXene passivating Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/ETL interface<sup>[77]</sup>. Colorful figures are available on website

升到 1.18 V, 光电转换效率从 1.78% 提升到 2.25%。Li 等<sup>[75]</sup>将稠环分子 Y-6 添加在乙酸乙酯反溶剂中, 在 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/空穴传输层界面上引入 Y-6 分子中间层。Y-6 分子中的 -C≡N 和 -N=C-S- 官能团能够钝化 Ag<sup>+</sup> 迁移产生的 Ag<sub>i</sub> 和银铋反位 (Ag<sub>Bi</sub>) 缺陷 (图 8(b)), 缺陷密度从 4.05×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> 降低到 3.14×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>, 相应器件的开路电压从 1.08 V 提升到 1.28 V, 光电转换效率从 2.50% 提升到 3.31%。此外, Yang 等<sup>[76]</sup>选取有机染料二(四丁基铵)顺式-双(异硫氰基)双(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)钌(II)(N719)钝化 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/空穴传输层界面, 单电子器件的极限填充电压从 1.88 V 降低到 0.53 V, 缺陷密度大大降低。另外, 引入 N719 后, 界面空穴转移时间从 0.83 ns 缩短到 0.59 ns, 空穴转移也得到增强 (图 8(c)), 相应器件的开路电压从 0.998 V 提升到 1.06 V, 光电转换效率从 2.10% 提升到 2.84%。

埋底界面是钙钛矿太阳能电池的受光面, 持续光照下易遭到破坏。此外, 在制备过程中埋底界面也会影响后续沉积的钙钛矿薄膜的质量。在有机-

无机杂化钙钛矿太阳能电池中埋底界面近年来逐渐得到重视并已有了一些深入研究。在 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 钙钛矿太阳能电池中, Li 等<sup>[77]</sup>将 MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>) 掺入到 TiO<sub>2</sub> 中形成多功能电子传输层 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>@TiO<sub>2</sub>, 发现 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 中的 -F 能够钝化 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 薄膜的溴空位 (图 8(d)), 缺陷密度从 1.58×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> 降低到 4.23×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>。相应器件的开路电压从 0.93 V 提升到 0.96 V, 光电转换效率从 2.00% 提升到 2.81%。Wang 等<sup>[78]</sup>使用羧基-叶绿素衍生物 (C-Chl) 敏化 m-TiO<sub>2</sub> 薄膜, 发现 C-Chl 能够抑制 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/电子传输层的埋底界面的电子-空穴复合, 钙钛矿太阳能电池的界面转移阻抗从 1731.0 Ω 降低到 318.5 Ω, 开路电压从 1.02 V 增加到 1.04 V, 光电转换效率从 2.28% 提升到 3.11%。

界面缺陷钝化的研究需要进一步深入, 首先是结合第一性原理计算明确缺陷的种类、形成能、能级位置等性质, 其次通过热导纳谱、深能级瞬态谱以及热刺激电流等方法对缺陷的位置以及密度开展深入表征, 并利用可视化平台技术揭示缺陷浓度以



及空间分布等性质, 发展新型界面钝化及修复技术, 如利用有机盐、离子液体以及染料单分子层等。

## 4 结束语

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿太阳能电池具有优异的稳定性和环境友好性, 在光电领域展现出了良好的应用前景, 但仍存在许多问题阻碍其性能提升。例如,  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  的制膜技术还不够完善, 很难制备高质量的钙钛矿薄膜;  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  具有较大的间接带隙, 不利于产生和提取光生载流子;  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿太阳能电池中离子迁移诱导的降解等都会影响器件性能。鉴于上述挑战, 根据材料自身特点以及研究现状,  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿太阳能电池的后续研究会在以下方向进一步展开。

1)  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  的前驱体溶剂工程。研究者已经开发了旋涂和喷涂等溶液工艺制备  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜。但是目前溶液工艺中溶剂工程的研究匮乏,  $\text{CsBr}$ 、 $\text{AgBr}$  及  $\text{BiBr}_3$  等前驱物与溶剂是否形成中间相、中间相的种类及晶体结构、中间相向钙钛矿相的演变机制都不清楚。需深入研究溶剂工程, 揭示成膜过程中的结晶动力学, 从而制备高质量的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜。

2)  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  的带隙工程。 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  的带隙距离太阳能电池的理想带隙有很大距离, 不利于充分捕获太阳光谱。为了减小  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  的带隙, 在制备  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  的过程中可以尝试引入不同金属阳离子( $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{In}^{3+}$  等), 形成新的金属卤化物八面体堆积, 改变原有的能带组成和结构, 这对于拓展电池的吸收光谱、提高短路电流具有重要意义。

3)  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿太阳能电池的降解机理。卤化铅钙钛矿中的离子迁移是导致器件稳定性变差的重要因素。有关双钙钛矿离子迁移的报道却非常有限, 大多都是理论预测。双钙钛矿中  $\text{B}^+\text{X}_6$  和  $\text{B}^{3+}\text{X}_6$  八面体堆积方式与卤化铅钙钛矿中  $\text{B}^{2+}\text{X}_6$  八面体堆积方式不同, 具有不同的离子迁移特征,  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Br}^-$  离子很容易迁移, 产生大量空位, 导致薄膜缓慢降解。因此, 在制备  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  太阳能电池的过程中, 需要选择适合的材料(如聚氨酯、离子液体等)用于抑制  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Br}^-$  的迁移, 对于进一步提升  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿太阳能电池的稳定性具有重要意义。

## 参考文献:

[1] KOMIJA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide

- perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131(17)**: 6050.
- [2] NREL. Best research-cell efficiency chart. [2023-04-05]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [3] ZHAO J, WEI L, JIA C, *et al.* Metallic tin substitution of organic lead perovskite films for efficient solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(41)**: 20224.
- [4] LIU D, YIN Y X, LIU F J, *et al.* Thickness-dependent highly sensitive photodetection behavior of lead-free all-inorganic  $\text{CsSnBr}_3$  nanoplates. *Rare Metals*, 2022, **41(5)**: 1753.
- [5] HU W, HE X, FANG Z, *et al.* Bulk heterojunction gifts bismuth-based lead-free perovskite solar cells with record efficiency. *Nano Energy*, 2020, **68**: 104362.
- [6] JIA Q, LI C, TIAN W, *et al.* Large-grained all-inorganic bismuth-based perovskites with narrow band gap via Lewis acid-base adduct approach. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(39)**: 43876.
- [7] MA Z, SHI Z, YANG D, *et al.* Electrically-driven violet light-emitting devices based on highly stable lead-free perovskite  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  quantum dots. *ACS Energy Letters*, 2020, **5(2)**: 385.
- [8] GAO W, RAN W, 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. *ChemPhysChem*, 2018, **19(14)**: 1696.
- [9] 顾津宇, 齐朋伟, 彭扬, 等. 无机非铅钙钛矿太阳能电池研究进展. *物理化学学报*, 2017, **33(7)**: 1379.
- [10] JIANG X, LI H, ZHOU Q, *et al.* One-step synthesis of  $\text{SnI}_2(\text{DMSO})_x$  adducts for high-performance tin perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143(29)**: 10970.
- [11] ZHOU J, HAO M, ZHANG Y, *et al.* Chemo-thermal surface dedoping for high-performance tin perovskite solar cells. *Matter*, 2022, **5(2)**: 683.
- [12] YU B B, CHEN Z, ZHU Y, *et al.* Heterogeneous 2D/3D tin-halides perovskite solar cells with certified conversion efficiency breaking 14%. *Advanced Materials*, 2021, **33(36)**: 2102055.
- [13] SLAVNEY A H, HU T, LINDENBERG A M, *et al.* A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(7)**: 2138.
- [14] PAN W, WU H, LUO J, *et al.*  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  single-crystal X-ray detectors with a low detection limit. *Nature Photonics*, 2017, **11(11)**: 726.
- [15] FENG H J, DENG W, YANG K, *et al.* Double perovskite  $\text{Cs}_2\text{BBiX}_6$  (B=Ag, Cu; X=Br, Cl)/ $\text{TiO}_2$  heterojunction: an efficient Pb-free perovskite interface for charge extraction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121(8)**: 4471.
- [16] LI Y J, WU T, SUN L, *et al.* Lead-free and stable antimony-silver-halide double perovskite  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{AgSbI}_6$ . *RSC Advances*, 2017, **7(56)**: 35175.
- [17] IGBARI F, WANG Z K, LIAO L S. Progress of lead-free halide double perovskites. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(12)**: 1803150.
- [18] BARTEL C J, CLARY J M, SUTTON C, *et al.* Inorganic halide double perovskites with optoelectronic properties modulated by sublattice mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142(11)**: 5135.
- [19] NING W, GAO F. Structural and functional diversity in lead-free halide perovskite materials. *Advanced Materials*, 2019, **31(22)**: 1900326.
- [20] PECUNIA V, OCCHIPINTI L G, Chakraborty A, *et al.* Lead-free halide perovskite photovoltaics: challenges, open questions, and opportunities. *APL Materials*, 2020, **8(10)**: 100901.
- [21] GREUL E, PETRUS M L, BINEK A, *et al.* Highly stable, phase pure  $\text{Cs}_2\text{ABiBr}_6$  double perovskite thin films for optoelectronic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(37)**: 19972.

- [22] ZHANG Z, SUN Q, LU Y, *et al.* Hydrogenated Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> for significantly improved efficiency of lead-free inorganic double perovskite solar cell. *Nature Communications*, 2022, **13**: 3397.
- [23] ZHAO Y, MA F, QU Z, *et al.* Inactive (PbI<sub>2</sub>)<sub>2</sub>RbCl stabilizes perovskite films for efficient solar cells. *Science*, 2022, **377(6605)**: 531.
- [24] JEONG S, SEO S, YANG H, *et al.* Cyclohexylammonium-based 2D/3D perovskite heterojunction with funnel-like energy band alignment for efficient solar cells (23.91%). *Advanced Energy Materials*, 2021, **11(42)**: 2102236.
- [25] MIN H, KIM M, LEE S, *et al.* Efficient, stable solar cells by using inherent bandgap of  $\alpha$ -phase formamidinium lead iodide. *Science*, 2019, **366(6466)**: 749.
- [26] XIAO K, LIN R, HAN Q, *et al.* All-perovskite tandem solar cells with 24.2% certified efficiency and area over 1 cm<sup>2</sup> using surface-anchoring zwitterionic antioxidant. *Nature Energy*, 2020, **5(1)**: 870.
- [27] TRESS W, SIRTLM T M. Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskites as lead-free alternatives for perovskite solar cells. *Solar RRL*, 2022, **6(2)**: 2100770.
- [28] SAVORY C N, WALSH A, SCANLON D O, *et al.* Can Pb-free halide double perovskites support high-efficiency solar cells. *ACS Energy Letters*, 2016, **1(5)**: 949.
- [29] YADAV S C, SRIVASTAVA A, MANJUNATH V, *et al.* Properties, performance and multidimensional applications of stable lead-free Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite. *Materials Today Physics*, 2022, **26**: 100731.
- [30] KUNG P K, LI M H, LIN P Y, *et al.* Lead-free double perovskites for perovskite solar cells. *Solar RRL*, 2020, **4(2)**: 1900306.
- [31] LI C, LU X, DING W, *et al.* Formability of ABX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br, I) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2008, **64(6)**: 702.
- [32] BARTEL C J, SUTTON C, GOLDSMITH B P, *et al.* New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances*, 2019, **5(2)**: eaav0693.
- [33] SU J, MOU T, WEN J, *et al.* First-principles study on the structure, electronic, and optical properties of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6-x</sub>Cl<sub>x</sub> mixed-halide double perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, **124(9)**: 5371.
- [34] ZHAO D, WANG B, LIANG C, *et al.* Facile deposition of high-quality Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> films for efficient double perovskite solar cells. *Science China Materials*, 2020, **63(8)**: 1518.
- [35] WANG M, ZENG P, BAI S, *et al.* High-quality sequential-vapor-deposited Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> thin films for lead-free perovskite solar cells. *Solar RRL*, 2018, **2(12)**: 1800217.
- [36] IGBARI F, WANG R, WANG Z K, *et al.* Composition stoichiometry of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> films for highly efficient lead-free perovskite solar cells. *Nano Letters*, 2019, **19(3)**: 2066.
- [37] WU C, ZHANG Q, LIU Y, *et al.* The dawn of lead-free perovskite solar cell: highly stable double perovskite Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> film. *Advanced Science*, 2018, **5(3)**: 1700759.
- [38] DAEM N, DEWALQUE J, LANG F, *et al.* Spray-coated lead-free Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite solar cells with high open-circuit voltage. *Solar RRL*, 2021, **5(9)**: 2100422.
- [39] REN Y, DUAN B, XU Y, *et al.* New insight into solvent engineering technology from evolution of intermediates via one-step spin-coating approach. *Science China Materials*, 2017, **60(17)**: 392.
- [40] TODOROV T, MITZI D B. Direct liquid coating of chalcopyrite light-absorbing layers for photovoltaic devices. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **2010(1)**: 17.
- [41] YANG J, BAO C, NING W, *et al.* Stable, high-sensitivity and fast-response photodetectors based on lead-free Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite films. *Advanced Optical Materials*, 2019, **7(13)**: 1801732.
- [42] DUAN J, YANG Y, TANG J, *et al.* MAcl enhanced electron extraction in all-inorganic Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> perovskite photovoltaics. *Chemical Communications*, 2023, **59(9)**: 1173.
- [43] PANTALER M, CHO K T, QUELOZ V I E, *et al.* Hysteresis-free lead-free double-perovskite solar cells by interface engineering. *ACS Energy Letters*, 2018, **3(8)**: 1781.
- [44] NING W, WANG F, WU B, *et al.* Long electron-hole diffusion length in high-quality lead-free double perovskite films. *Advanced Materials*, 2018, **30(20)**: 1706246.
- [45] THANH N T K, MACLEAN N, MAHIDDINE S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews*, 2014, **114(15)**: 7610.
- [46] DUNLAP-SHOHL W A, ZHOU Y, PADTURE N P, *et al.* Synthetic approaches for halide perovskite thin films. *Chemical Reviews*, 2018, **119(5)**: 3193.
- [47] JUNG M, JI S G, KIM G, *et al.* Perovskite precursor solution chemistry: from fundamentals to photovoltaic applications. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48(7)**: 2011.
- [48] DING B, GAO L, LIANG L, *et al.* Facile and scalable fabrication of highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells in air using gas pump method. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(31)**: 20067.
- [49] BISHOP J E, READ C D, SMITH J A, *et al.* Fully spray-coated triple-cation perovskite solar cells. *Scientific Reports*, 2020, **10(1)**: 6610.
- [50] TURREN-CRUZ S H, HAGFELDT A, SALIBA M. Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. *Science*, 2018, **362(6413)**: 449.
- [51] UCHIDA R, BINET S, ARORA N, *et al.* Insights about the absence of Rb cation from the 3D perovskite lattice: effect on the structural, morphological, and photophysical properties and photovoltaic performance. *Small*, 2018, **14(36)**: 1802033.
- [52] YI C, LUO J, MELONI S, *et al.* Entropic stabilization of mixed A-cation ABX<sub>3</sub> metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9(2)**: 656.
- [53] ZHANG Z, WU C, WANG D, *et al.* Improvement of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite solar cell by rubidium doping. *Organic Electronics*, 2019, **74**: 204.
- [54] LI J, DUAN J, DU J, *et al.* Alkali metal ion-regulated lead-free, all-inorganic double perovskites for HTM-free, carbon-based solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(42)**: 47408.
- [55] MCCLURE E T, BALL M R, WINDL W, *et al.* Cs<sub>2</sub>AgBiX<sub>6</sub> (X = Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors. *Chemistry of Materials*, 2016, **28(5)**: 1348.
- [56] FILIP M R, HILLMAN S, HAGHIGHIRAD A A, *et al.* Band gaps of the lead-free halide double perovskites Cs<sub>2</sub>BiAgCl<sub>6</sub> and Cs<sub>2</sub>BiAgBr<sub>6</sub> from theory and experiment. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7(13)**: 2579.
- [57] SEBASTIÁ-LUNA P, CALBO J, ALBIACH-SEBASTIÁN N, *et al.* Tuning the optical absorption of Sn-, Ge-, and Zn-substituted Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskites: structural and electronic effects. *Chemistry of Materials*, 2021, **33(20)**: 8028.
- [58] LIU Y, ZHANG L, WANG M, *et al.* Bandgap-tunable double-perovskite thin films by solution processing. *Materials Today*, 2019, **28**: 25.
- [59] PANTALER M, OLTHOF S, MEERHOLZ K, *et al.* Bismuth-antimony mixed double perovskites Cs<sub>2</sub>AgBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Br<sub>6</sub> in solar cells. *MRS Advances*, 2019, **4(64)**: 3545.
- [60] PAI N, LU J, WANG M, *et al.* Enhancement of the intrinsic light harvesting capacity of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite via modification with sulphide. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(4)**: 2008.
- [61] LYU M, LEEA D K, PARK N G. Effect of alkaline earth metal chloride additives BCl<sub>2</sub> (B = Mg, Ca, Sr and Ba) on photovoltaic performance of FAPbI<sub>3</sub> based perovskite solar cells. *Nanoscale Horiz*, 2020, **5(9)**: 1332.

- [62] LYU M, PARK N G. Effect of additives AX (A=FA, MA, Cs, Rb, NH<sub>4</sub>, X=Cl, Br, I) in FAPbI<sub>3</sub> on photovoltaic parameters of perovskite solar cells. *Solar RRL*, 2020, **4(10)**: 2000331.
- [63] FENG J, ZHU X, YANG Z, *et al.* Record efficiency stable flexible perovskite solar cell using effective additive assistant strategy. *Advanced Materials*, 2018, **30(35)**: 1801418.
- [64] LI T, PAN Y, WANG Z, *et al.* Additive engineering for highly efficient organic-inorganic halide perovskite solar cells: recent advances and perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(25)**: 12602.
- [65] MOORE D T, SAI H, TAN K W, *et al.* Crystallization kinetics of organic-inorganic trihalide perovskites and the role of the lead anion in crystal growth. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137(6)**: 2350.
- [66] WU H, WANG Y, LIU A, *et al.* Methylammonium bromide assisted crystallization for enhanced lead-free double perovskite photovoltaic performance. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(14)**: 2109402.
- [67] YANG X, XIE A, XIANG H, *et al.* First investigation of additive engineering for highly efficient Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>-based lead-free inorganic perovskite solar cells. *Applied Physics Reviews*, 2021, **8**: 041402.
- [68] YANG A, ZHANG L, XU Y, *et al.* V<sub>OC</sub> over 1.2 V for Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> solar cells based on formamidineium acetate additive. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, **33**: 18758.
- [69] ZHANG L, XU Y, NIU P J, *et al.* Regulating the film crystallization kinetics with thiourea additive in Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2023, **56(7)**: 075501.
- [70] LI J, MENG X, WU Z, *et al.* Pinning bromide ion with ionic liquid in lead-free Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(25)**: 2112991.
- [71] XIAO B, TAN Y, YI Z, *et al.* Band matching strategy for all-inorganic Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite solar cells with high photovoltage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(31)**: 37027.
- [72] ZHANG Z, WU C, WANG D, *et al.* Efficient nonlead double perovskite solar cell with multiple hole transport layers. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3(10)**: 9594.
- [73] LUO T, ZHANG Y, CHANG X, *et al.* Dual interfacial engineering for efficient Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> based solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **53**: 373.
- [74] LI J, YAN F, YANG P, *et al.* Suppressing interfacial shunt loss via functional polymer for performance improvement of lead-free Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite solar cells. *Solar RRL*, 2021, **6(4)**: 2100791.
- [75] LI B, WU X, ZHANG S, *et al.* Efficient and stable Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite solar cells through *in-situ* surface modulation. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **446**: 137144.
- [76] YANG X, CHEN Y, LIU P, *et al.* Simultaneous power conversion efficiency and stability enhancement of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> lead-free inorganic perovskite solar cell through adopting a multifunctional dye interlayer. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(23)**: 2001557.
- [77] LI Z, WANG P, MA C, *et al.* Single-layered MXene nanosheets doping TiO<sub>2</sub> for efficient and stable double perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143(6)**: 2593.
- [78] WANG B, LI N, YANG L, *et al.* Chlorophyll derivative-sensitized TiO<sub>2</sub> electron transport layer for record efficiency of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143(5)**: 2207.