

三维/二维多维度钙钛矿材料及光伏器件性能研究进展

罗 龙, 李尚志, 史莹莹, 曾苗苗, 赵 杰, 梁 泓, 李 琳, 李 雄

(华中科技大学, 武汉光电国家研究中心, 武汉 430074)

摘 要: 作为典型吸光层的三维金属卤化物钙钛矿材料具有较低的结合能、较长的载流子寿命及扩散长度、较高的缺陷容忍度等优异的光电性能, 所制备的钙钛矿太阳能电池展现出了优异的光电转化效率。然而, 对光、热、湿度等环境的敏感性限制了其实际应用。相比于三维钙钛矿, 激子结合能较高、化学性质稳定的二维钙钛矿增强了器件的长期稳定性。与二维钙钛矿结合, 三维/二维多维度钙钛矿电池在不损失效率的前提下获得了优越的稳定性。本文主要从二维钙钛矿的晶体结构及稳定性入手, 重点阐述了三维/二维多维度钙钛矿的制备工艺及稳定性方面的研究进展, 最后对三维/二维多维度钙钛矿太阳能电池效率及稳定性的进一步提升进行了总结与展望, 旨在为钙钛矿光伏商业化提供指导。

关键词: 二维; 三维/二维多维度钙钛矿; 太阳能电池

中图分类号: TM914.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2254-17

网络出版时间: 2023-05-29



Research Progress on 3D/2D Multi-Dimensional Perovskite Materials and Photovoltaic Devices

LUO Long, LI Shangzhi, SHI Yingying, ZENG Miaomiao, ZHAO Jie, LIANG Hong, LI Lin, LI Xiong

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: As a typical light-absorber, the three-dimensional (3D) metal halide perovskite materials exhibit superior optoelectronic properties (i.e., the low binding energy, long carrier lifetime and diffusion length, and high defect tolerance). The 3D perovskite-based perovskite solar cells (PSCs) show the excellent photoelectric conversion efficiency. However, its sensitivity to light, heat, and humidity as well as other environment factors restrict its practical application. Compared with three-dimensional perovskite, two-dimensional (2D) perovskites with high exciton binding energy and stable chemical properties enhance the long-term stability of devices. Combined with 2D perovskite, 3D/2D multi-dimensional perovskite cells can deliver a superior stability without a sacrificing efficiency. This review summarized the crystal structure and stability of 2D perovskite, and highlighted the research advances about the preparation technology and stability of 3D/2D multi-dimensional perovskite materials and relative photovoltaic devices. In addition, the further improvement of efficiency and stability of 3D/2D multidimensional PSCs was also prospected, thus providing a guidance for the commercialization of perovskite photovoltaic.

Keywords: two-dimensional; 3D/2D multi-dimensional perovskite; solar cells

金属卤化物钙钛矿材料由于具有高的吸光系数、较长的载流子寿命及带隙可调等优异的光电物理性能而备受关注^[1-2]。经过 10 余年的发展, 钙钛矿太阳能电池(PSCs)功率转化效率(PCE)已经超过

25.5%, 并且器件稳定性也得到了显著提升^[3-5]。然而, 如图 1a 所示。金属卤化物钙钛矿晶格较软, 在多晶薄膜中容易形成点缺陷(如空位缺陷、间隙缺陷、反位缺陷等)^[6-7]。这些缺陷往往会作为非辐射

收稿日期: 2023-02-27。 修订日期: 2023-04-15。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4200305); 国家自然科学基金(21875081 和 22279039); 纺织新材料与先进加工技术国家重点实验室基金(FZ2021011)。

第一作者: 罗 龙(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 李 雄(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-02-27. Revised date: 2023-04-15.

First author: LUO Long (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 403336733@qq.com

Correspondent author: Li Xiong (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xiongli@hust.edu.cn

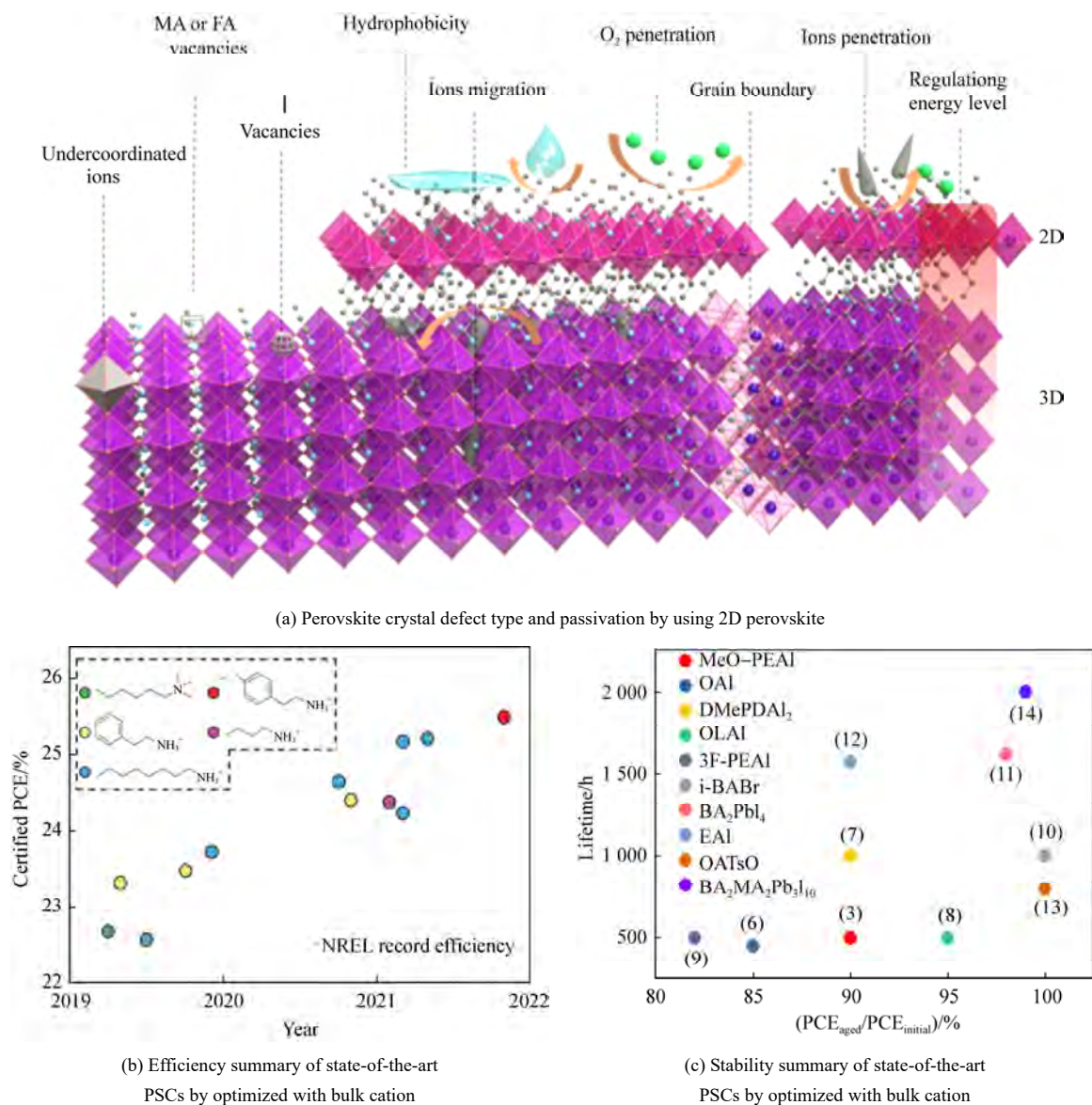


图 1 钙钛矿晶体缺陷类型及使用 2D 钙钛矿材料钝化效应^[6]、通过大体积铵盐离子调控的最优器件的效率统计^[33]及稳定性统计^[3, 5, 22, 32, 34-40]

Fig. 1 Perovskite crystal defect type^[6] and passivation effects by using 2D perovskite; Efficiency^[33] and stability^[3, 5, 22, 32, 34-40] summary of state-of-the-art PSCs by optimized with bulk cation

复合中心引起电压损失, 导致器件性能下降。此外, 在光照、温度及偏压条件下, 钙钛矿材料容易发生组分损失、晶格混乱和相分离, 导致钙钛矿材料及器件性能的快速退化。采用与钙钛矿形成配位键或离子键的小分子材料或者二维钙钛矿材料等可以有效地钝化钙钛矿薄膜缺陷, 提高材料及器件的稳定性^[7]。Lewis 酸碱钝化策略已被广泛用于钝化钙钛矿中浅能级和深能级缺陷。如未配位的 I 缺陷和 PbI_3 反位缺陷易在钙钛矿薄膜表面及晶界处形成深能级缺陷。富勒烯(C_{60})及其衍生物(PCBM、ICBA 等)小分子由于具有优异的电子接受能力, 可以作为路易斯酸钝化钙钛矿表面及晶界处的缺陷, 从而提高

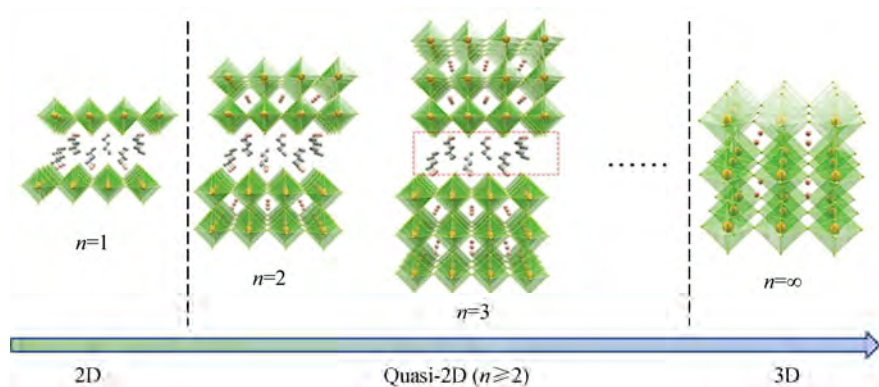
PSCs 的性能及稳定性^[8-10]。含有特定官能团(如羰基、羧基、巯基、氰基和胺基等)的 Lewis 碱小分子由于能够提供一对非成键电子, 可以与钙钛矿薄膜中未配位的 Pb^{2+} 或铅簇等缺陷配位, 从而有效地钝化此类 Pb 缺陷^[11]。此外, 由于钙钛矿缺陷的带电性质, 采用离子键钝化可以作为另一种独特的钝化策略。阳离子材料(如金属阳离子^[12-14]、有机阳离子^[15-16]等)、阴离子材料(如卤素阴离子^[17-20]、伪卤素阴离子^[21-22]等)和两性离子材料^[23-25]的筛选与优化可以有效地钝化钙钛矿薄膜中阳离子空位、阴离子空位等缺陷, 从而显著提升器件的性能。虽然富集在钙钛矿薄膜晶界及表面的缺陷可以通过上述的

路易斯酸碱钝化策略或者离子键钝化策略来消除,但是二维材料的使用既能有效钝化多种类型缺陷,也能与钙钛矿形成良好的能级排列,促进载流子传输,抑制界面载流子非辐射复合。如为了钝化钙钛矿中缺陷和提高其结晶质量,钙钛矿前驱体溶液中添加过量的 PbI_2 策略已被广泛采用^[26–28]。过量的 PbI_2 可以与钙钛矿形成 I 型能级排列,从而有效抑制电子-空穴界面复合^[29]。然而,分布在晶界或表面的 PbI_2 在光照或加热的条件下会分解成作为深能级缺陷的金属铅和作为载流子复合中心的碘单质,从而加速诱导钙钛矿薄膜降解^[30–31]。在钙钛矿晶界或表面形成的二维层状钙钛矿材料成为了更加稳定的钝化剂,既能减少薄膜中缺陷,也能与钙钛矿形成 I 型或 II 型能级排列,从而更加有效地抑制界面载流子复合^[32]。近年来,从国家可再生能源实验室(NREL)认证的器件^[33]及报道的加速老化测试结果^[3, 5, 22, 32, 34–40]中可以看出,三维/二维(3D/2D)多维度钙钛矿结构构建已经成为一种制备高效、稳定 PSCs 的重要调控手段。

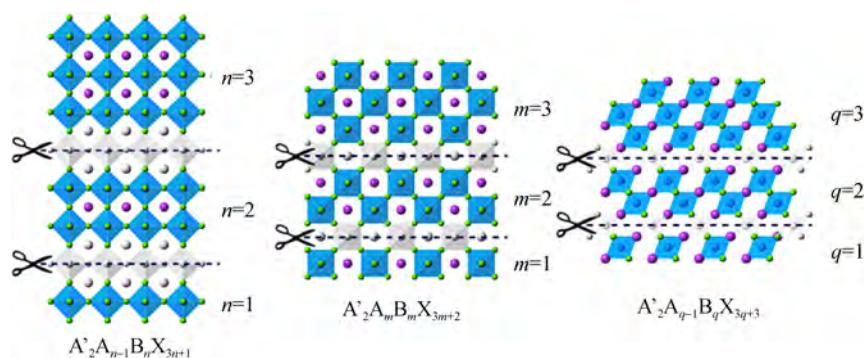
本工作首先介绍了 2D 钙钛矿材料的结构特性及稳定性研究进展,然后对 3D/2D 多维度钙钛矿材料及光伏器件的制备方法和稳定性规律等方面的研究进展进行了重点阐述,并对尚待深入研究的问题进行了总结与展望。

1 2D 钙钛矿的结构及光电性能

三维钙钛矿材料结构是由 2 种不同半径的阳离子和 1 种用来平衡电荷的阴离子组成(如图 2a 所示),可以用化学式 ABX_3 表示,其中: A、B 代表阳离子; X 代表阴离子。常见的 A 位阳离子包括 Cs^+ 、甲胺阳离子(CH_3NH_3^+ , MA^+)和甲脒阳离子($\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$, FA^+)等; B 位阳离子主要包括 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} ; X 位阴离子主要为卤素阴离子。钙钛矿的理想结构为立方体结构,它由角共享的 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体框架和 8 个 A 位阳离子通过氢键构成^[41]。当在 A 位插入一个大尺寸有机阳离子,且容忍因子超过其上限时,三维结构被破坏,八面体层之间的化学键被打开,大体积有机阳离子通过分子间作用力



(a) Structural evolution of 2D perovskite with different n values



(b) 2D perovskite structure with inserting spacer cation along $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 111 \rangle$ plane of 3D perovskite

图 2 不同 n 值二维钙钛矿的结构演变^[42]、间隔阳离子沿着三维钙钛矿 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 晶面插入所形成的二维钙钛矿结构^[43]

Fig. 2 Structural evolution of 2D perovskite with different n values^[42], 2D perovskite structure with inserting spacer cation along $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 111 \rangle$ plane of 3D perovskite^[43]

(van der Waals 力)连接 2 个相邻的八面体而形成二维或者准二维(quasi-2D)钙钛矿^[42]。在二维钙钛矿形成过程中,有机阳离子类似于一把剪刀沿特定方向切割三维钙钛矿。如图 2b 所示,沿<100>、<110>和<111>三个晶向切割三维钙钛矿可以形成三种不同结构的二维钙钛矿,其结构通式分别为 $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ 、 $A'_2A'_mB_mX_{3m+2}$ 和 $A'_2A_{q-1}B_qX_{3q+3}$, 其中: n 、 m 和 q 分别确定了 A' 阳离子夹层间的 $[BX_6]^{4-}$ 层数^[43]。在这 3 种取向中,<100>取向的二维钙钛矿应用最为广泛。根据有机间隔阳离子 A' 种类的不同,2D 钙钛矿可以分为 3 类:含有一价有机铵盐阳离子的 Ruddlesden-Popper (RP)型、含有二价有机铵盐阳离子的 Dion-Jacobson (DJ)型以及含有胍盐阳离子的层间阳离子交替型(ACI)型^[42]。

二维钙钛矿中存在多重作用力,包括无机层中的强离子键和共价键、有机层中的弱 van der Waals 力以及有机层和无机层之间的作用力(胺基和铅离子之间的配位键,胺基和卤素之间的氢键)^[43-44],这些多重相互作用力需要较高的能量来破坏,能够有效降低有机阳离子从晶体结构中脱附速率,利于结构的稳定。首先,虽然无机层间存在的长链间隔阳离子可以提高晶体结构的稳定性,但是会阻碍载流子跨有机层的传输,使得无法有效地在沿面外方向上提取光生载流子,从而严重限制了二维钙钛矿太阳能电池的性能^[45-46];其次,相比于三维钙钛矿,二维钙钛矿结晶形核速率更快,更容易形成孔洞与缺陷,从而降低了薄膜的结晶质量,最终使得所制备的二维钙钛矿器件性能也发生明显的衰减^[47]。为了控制二维钙钛矿结晶速率和结晶取向,热铸法^[48]、组分工程^[49-50]、溶剂工程^[42, 51]和添加剂工程^[52-54]等策略被广泛采用。Mohite 等成功地采用热铸法来控制二维钙钛矿的结晶过程及生长取向,获得全覆盖、均匀致密且沿面外择优生长的钙钛矿薄膜^[48]。随后, Kanatzidis 等发现在热旋涂过程中,由于溶剂挥发速率加快导致钙钛矿晶体结晶性降低,通过调节二甲基亚砜(DMSO)与 N,N'-二甲基亚砜(DMF)的溶剂比例,可以延缓钙钛矿结晶速率,促进晶体长大,提高薄膜结晶性^[51]。此外,挥发性的添加剂(如硫氰酸铵、氯甲铵、氯化铵等)的使用可以通过与钙钛矿形成中间相,从而调节其结晶过程,促进其垂直生长^[47]。虽然众多优化策略可以提升薄膜形貌学及电学性能,但是二维钙钛矿太阳能电池效率仍然普遍低于 20%,远远落后于三维钙钛矿太阳能电池的性能。

2 2D 钙钛矿太阳能电池的稳定性

2.1 水、氧稳定性

2D 钙钛矿中存在的大体积疏水间隔阳离子可以有效地抑制水分子对钙钛矿的侵蚀,使其通常表现出比 3D 钙钛矿更好的湿度稳定性^[55-56]。如苯乙胺(PEA)作为间隔阳离子的二维钙钛矿 $(PEA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ 在相对湿度为 52% (RH 52%)的环境中暴露 46 d 后,薄膜没有出现明显分解迹象;而三维钙钛矿 $MAPbI_3$ 则相反,在相同条件下, $MAPbI_3$ 仅在 4 d 后就有分解迹象,40 d 后几乎完全转化为 PbI_2 ^[43]。Sargent 等通过不断调整二维钙钛矿 $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 的维度来分析其结构变化与其稳定性间的关系(图 3a)。研究发现,在相对湿度 (RH) 55% 的环境条件下,器件的湿度稳定性随着无机层 n 值的减小而随之提升^[57]。

除了无机层层数对二维钙钛矿器件的湿度稳定性有影响之外,其间隔阳离子的类型也会影响器件的长期稳定性^[58]。Shao 等发现采用 4 氟-苯乙胺(4FPEA)阳离子作为间隔阳离子可以进一步提高二维钙钛矿器件的湿度稳定性^[59]。在 RH 55%~65% 的条件下, $(4FPEA)_2(MA)_4Pb_5I_{16}$ 器件经过 500 h 的老化之后,仍能保持初始效率的 93%;而 $(PEA)_2(MA)_4Pb_5I_{16}$ 器件经过相同老化过程,其效率快速衰减至 70%。

钙钛矿的结晶质量也对器件的环境稳定性起着至关重要的作用。因此,如何提高钙钛矿薄膜结晶质量也是获得高效稳定的 PSCs 必须考虑的问题。Gan 等研究发现水分子和缺陷的协调作用会加剧 2D $(BA)_2PbI_4$ 钙钛矿薄膜的降解行为。通过在 2D 薄膜中引入衣康酸二甲酯(DI)来钝化薄膜中的缺陷,薄膜的疏水性提高,抑制了水分子对钙钛矿薄膜的侵入,有效地提高了钙钛矿的湿度稳定性^[60]。

2.2 光、热稳定性

在光照、热或偏压条件下,三维或者二维钙钛矿会发生离子迁移,而这会引起器件的光电流迟滞现象并加速器件性能的退化。如图 4a 和图 4b 所示,Huang 等通过研究层状单晶钙钛矿在不同温度下的电导率,观察到离子沿层状钙钛矿平面内方向的迁移受到抑制^[61-62]。与 3D 钙钛矿相比,这些层状钙钛矿中离子迁移的抑制可以用形成离子空位所需能量的增加来解释。在 $MAPbI_3$ 钙钛矿中, V_{AM} 和 V_I 空位的形成能分别为 5.72 eV 和 3.44 eV。然而,对于 $BA_2MA_2Pb_3I_{10}$ 的准二维钙钛矿,其 V_{AM} 和 V_I 空

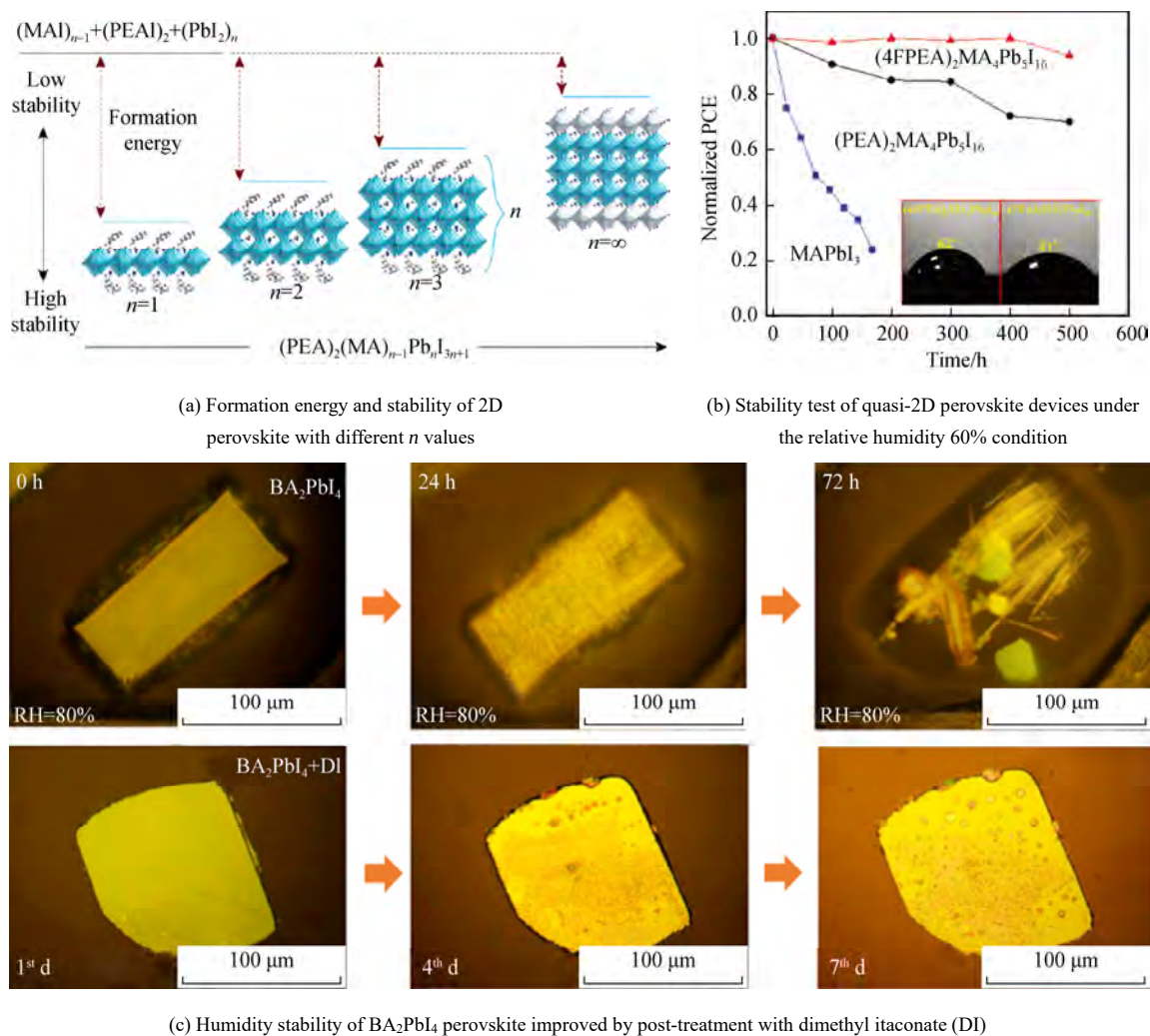


图3 不同 n 值 2D 钙钛矿的形成能及稳定性^[57]、在 60% 的相对湿度条件下 Quasi-2D 钙钛矿器件的稳定测试^[59]、衣康酸二甲酯(DI)后处理改善 BA_2PbI_4 钙钛矿的湿度稳定性^[60]

Fig. 3 Formation energy and stability of 2D perovskite with different n values^[57]; Stability test of quasi-2D perovskite devices under the relative humidity 60% condition^[59]; Humidity stability of BA_2PbI_4 perovskite improved by post-treatment with dimethyl itaconate (DI)^[60]

位的形成能分别提高到 6.94 eV 和 5.46 eV。层状钙钛矿中离子迁移的抑制表明其在电场作用下将会具有更好的稳定性。通过减少离子扩散引起的钙钛矿降解和电极的腐蚀, 2D 层状钙钛矿器件的稳定性将会得到提高。

此外, 为了评估二维钙钛矿中卤化物离子迁移率, Kamat 等追踪了不同层数($n=1\sim10$)的二维卤化物铅钙钛矿膜中溴化物和碘化物组成的变化^[63]。这些二维钙钛矿由于其间隔阳离子的插入和它们之间强烈的 van der Waals 相互作用而抑制了卤化物离子的迁移。如图 4c 和图 4d, 吸收光谱展示了不同温度下二维钙钛矿 n 值变化与吸收强度之间的关系, 揭示了低维钙钛矿的卤化物交换速率常数遵循 Arrhenius 关系的规律, 并且热活化能随着 n 值的减

小而增大。因此, 通过减小钙钛矿层数(n)可以有效地降低卤化物离子迁移率(或扩散系数), 二维钙钛矿光伏器件稳定性将会得到进一步改善。

3 3D/2D 多维度钙钛矿薄膜的制备方法

由于 2D 钙钛矿优异的稳定性, 研究者期望通过在 3D 钙钛矿中引入 2D 钙钛矿材料来构建 3D/2D 钙钛矿异质结结构, 从而进一步提升 3D PSCs 的性能及长期稳定性。3D/2D 钙钛矿异质结结构的构建主要包括 2 种方式: 1) 大体积铵盐离子作为添加剂加入 3D 钙钛矿前驱体溶液中通过一步法来形成 3D/2D 体相混合钙钛矿结构; 2) 通过第二步后处理方式在 3D 钙钛矿表面形成 2D 钙钛矿堆叠层来形成 3D/2D 层状堆叠钙钛矿结构。

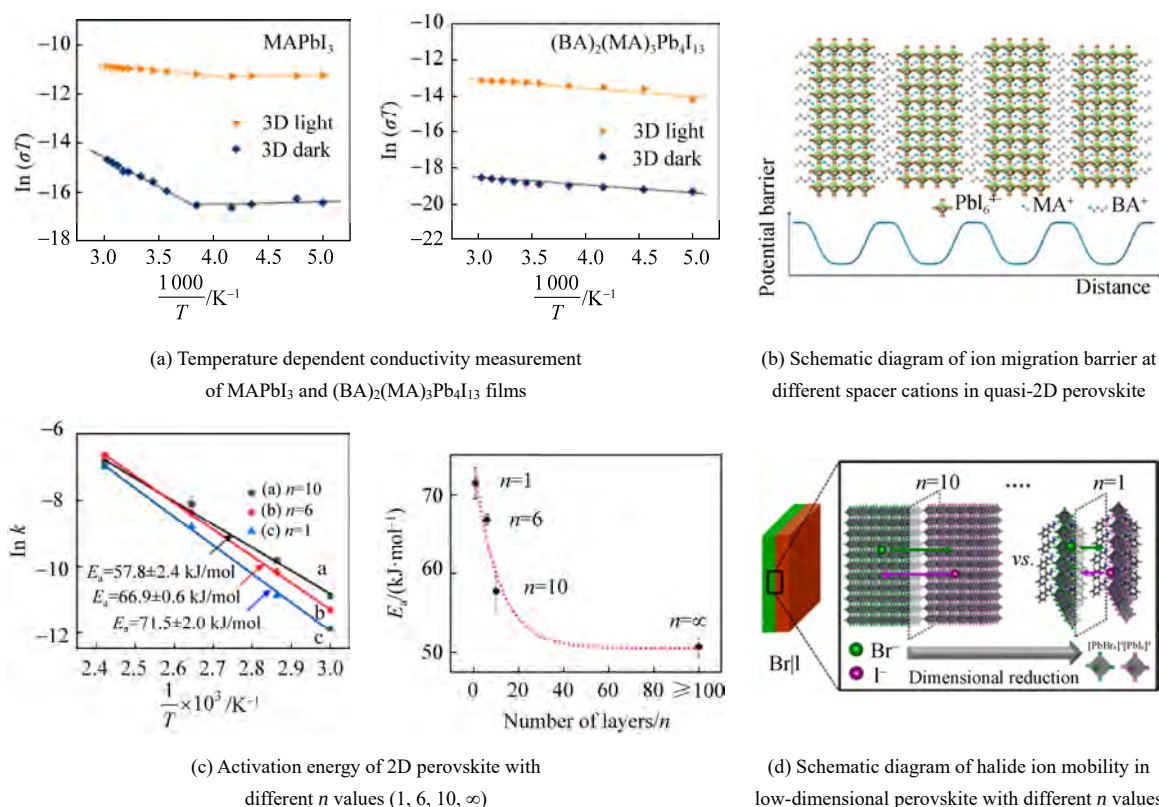


图 4 MAPbI₃ 和 (BA)₂(MA)₃Pb₄I₁₃ 钙钛矿薄膜的变温电导测试和不同间隔阳离子处的离子迁移势垒示意^[62]、不同 n 值 2D 钙钛矿的离子迁移活化能及离子扩散示意图^[63]

Fig. 4 Temperature dependent conductivity measurement and ion migration barrier at different spacer cations of MAPbI₃ and (BA)₂(MA)₃Pb₄I₁₃ films^[62]、Activation energy and schematic diagram of halide ion mobility of 2D perovskite with different n values (1, 6, 10, ∞)^[63]

3.1 3D/2D 体相混合结构钙钛矿薄膜制备方法

3D/2D 混合钙钛矿结构的形成方法主要有溶液法和真空气相沉积法。溶液法主要包括旋涂法、狭缝涂布法、喷涂法等。在 3D 钙钛矿前驱体溶液中引入适量的大体积铵盐离子添加剂,在钙钛矿结晶过程中,这些铵盐离子会在 3D 钙钛矿晶界或表面处发生偏析,从而形成 2D 钙钛矿(如图 5a 所示)^[64]。

这种旋涂溶液法制备 3D/2D 混合钙钛矿薄膜工艺简单,无需额外的仪器设备;可以通过控制钙钛矿前驱体中大体积铵盐离子的化学计量比实现对 3D/2D 混合钙钛矿组分的精准控制。然而,旋涂溶液法不适用大面积钙钛矿薄膜制备,并且原料浪费严重。虽然狭缝涂布法和喷涂法等大面积溶液法成膜技术的开发可以制备出高质量的 3D/2D 混合钙钛矿薄膜,但是仍然依赖于 N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)或 N,N'-二甲基乙酰胺(DMAC)等有毒溶剂的使用,并且即使经历退火,薄膜中仍然会残留微量高沸点溶剂,对器件长期稳定性造成潜在的威胁^[65-67]。

相比于溶液法,真空气相沉积法可以在反应室中产生具有均匀分压的有机卤化物气体,从而形成具有高均匀性和高重复性的大面积钙钛矿薄膜,并且可以兼容于现有的薄膜光伏制造产线^[68-69]。然而,高真空环境及蒸发源气相分压精准控制等制备条件对设备性能有较高的要求,并且能耗较高。Snaith 于 2013 年采用了真空沉积法来制备均匀且致密的 MAPbI_{3-x}Cl_x 钙钛矿薄膜^[70]。随后,研究者尝试利用多源共蒸的方式来调控钙钛矿的组分,从而获得带隙可调的 FA_{1-n}Cs_nPb(I_{1-x}Br_x)₃ 铅基钙钛矿^[71]或 FAPb_{0.5}Sn_{0.5}I₃ 铅-锡混合钙钛矿薄膜^[72]。为了进一步提升钙钛矿薄膜的结晶质量,Vaynzof 等采用三源共蒸技术连续蒸发 CsI、PbI₂ 和 PEAI 材料,通过控制 PEAI 的含量来调控 γ -CsPbI₃ 钙钛矿晶体的生长取向及显微结构(图 5b)^[73]。随后,Vaynzof 等基于上述三源共蒸技术及 PEAI 的调控,利用真空法无溶剂多层沉积的优势,在 β -CsPbI₃ 钙钛矿薄膜上面继续沉积 γ -CsPbI₃ 钙钛矿来形成 β -CsPbI₃/ γ -CsPbI₃ 相异质结构^[74]。

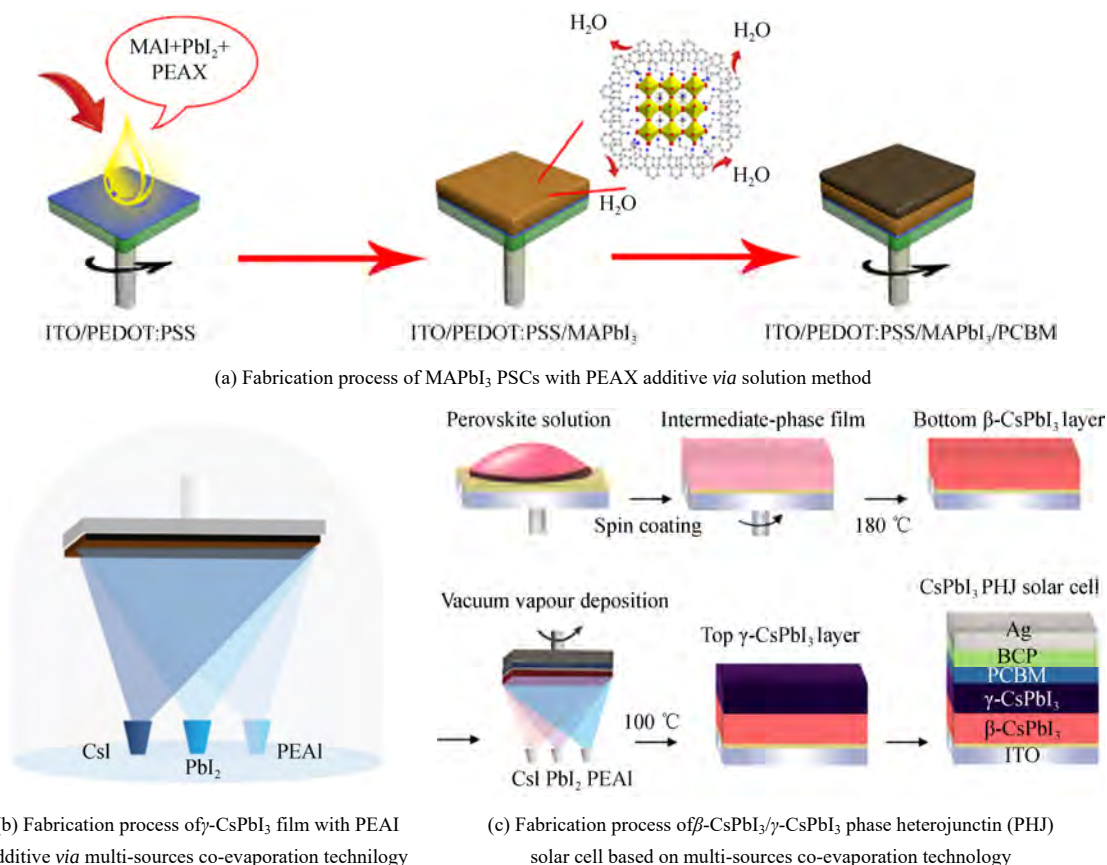


图5 含PEAX添加剂修饰的MAPbI₃ PSCs的溶液法制备过程^[64]、通过多源共蒸技术来制备PEAI添加剂修饰的 γ -CsPbI₃单层薄膜^[73]及 β -CsPbI₃/ γ -CsPbI₃双层相异质结PSC过程^[74]

Fig. 5 The fabrication process of MAPbI₃ PSCs with PEAX additive via solution method^[64]; The fabrication process of γ -CsPbI₃ film with PEAI additive^[73] and β -CsPbI₃/ γ -CsPbI₃ phase heterojunction (PHJ) solar cell^[74] via multi-sources co-evaporation technology

3.2 3D/2D 层状堆叠结构钙钛矿薄膜制备方法

3D/2D 钙钛矿堆叠层结构的构建方法主要包括溶液法、真空气相法和机械热压法等。如图 6a 所示, 制备 3D/2D 钙钛矿堆叠结构最常用的方法是旋涂溶液法, 即通过在 3D 钙钛矿表面旋涂大体积铵盐离子来原位形成 2D 钙钛矿覆盖层^[75]。为了避免后处理过程中溶剂对 3D 钙钛矿的破坏, 低极性的异丙醇、氯苯和氯仿等溶剂被广泛使用^[76–77]。虽然采用溶液法后处理原位生长 2D 钙钛矿覆盖层的方法比较简单, 但是无法有效控制 2D 钙钛矿的结晶过程, 使得所形成的 2D 覆盖层厚度极薄、覆盖不均匀且组分混乱^[78–80]。此外, 虽然可以通过调控溶剂介电常数和 Gutman 供体数, 在 3D 钙钛矿上直接生长厚度可控、相结构确定的二维卤化物钙钛矿层, 而不溶解底层衬底, 但是覆盖层的形成条件苛刻, 材料选择局限性较大, 也无法适用于大面积薄膜制备^[40]。

相比于溶液法, 真空气相法虽然对设备要求比

较高, 能耗也较大, 但是仍然是一种构建 3D/2D 钙钛矿堆叠结构的有效方法^[81]。真空法可以有效地避免钙钛矿沉积过程中溶剂的参与, 避免了溶剂对底部钙钛矿的侵蚀, 因此可以不用考虑有机材料在有限的非极性溶剂中的溶剂度, 拓宽了材料的使用范围^[82]。此外, 真空气相法可以精准地控制 2D 钙钛矿覆盖层的厚度、均匀性及结晶质量, 这对于大面积、多结叠层太阳能电池所必需的复杂多层结构的制造尤为关键^[83–84]。Bolink 等通过多源真空沉积技术来层层构建 2D/3D/2D 钙钛矿多层堆叠结构, 显著抑制了 3D 钙钛矿界面的非辐射复合, 提高了器件的开路电压(如图 6b)^[85]。Moon 等通过真空顺序沉积过程首先沉积 SnI₂, 然后分别与 PEAI 气体和 MAI 气体反应, 从而获得 MASnI₃/PEA₂SnI₄ 3D/2D 双层堆叠钙钛矿薄膜(如图 6c)^[86]。Park 等发现用溶液后处理原位生长的 2D 钙钛矿覆盖层结晶质量较差, 生长取向混乱; 而采用真空沉积过程来代替溶液后处理过程, 2D 钙钛矿会沿着底部 3D 钙钛矿表

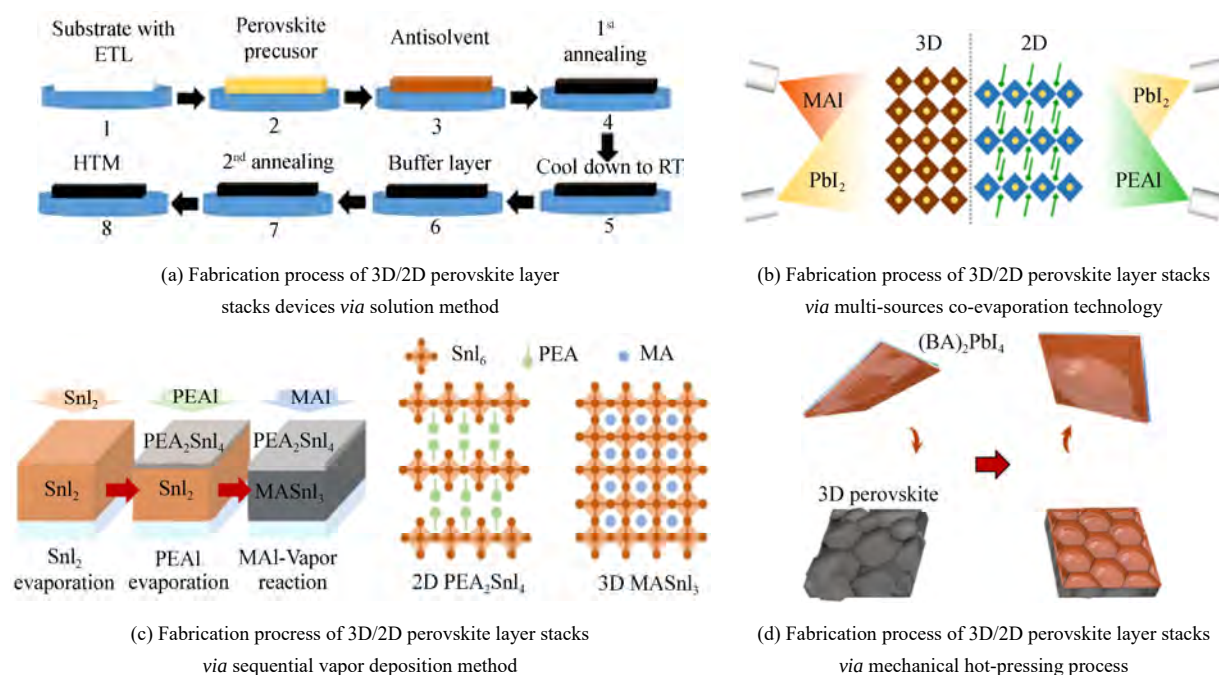


图 6 3D/2D 钙钛矿堆叠层器件的溶液法制备过程^[75]、分别采用多源共蒸技术^[85]、顺序气相沉积法^[86]或机械热压过程^[38]来制备 3D/2D 钙钛矿堆叠层薄膜工艺流程

Fig. 6 The fabrication process of 3D/2D perovskite layer stacks devices via solution method^[75]; The fabrication process of 3D/2D perovskite layer stacks via multi-sources co-evaporation technology^[85], sequential vapor deposition method^[86], and mechanical hot-pressing process^[38]

面自下而上地生长, 增强了结晶生长的取向性, 利于电荷传输^[83]。机械层压法也是一种无溶剂沉积过程, 并且可以避免真空气相沉积法所需的高真空能耗, 但是技术发展不成熟, 且不适用于大面积薄膜制备^[40]。如图 6d 所示, Noh 等通过固相面内生长过程在 $(\text{FAPbI}_3)_{0.95}(\text{MAPbBr}_3)_{0.05}$ 钙钛矿表面直接沉积 BA_2PbI_4 2D 钙钛矿来形成 3D/2D 双层堆叠钙钛矿异质结构, 钝化了 3D 钙钛矿表面缺陷, 促进电荷转移^[38]。

4 3D/2D 多维度钙钛矿太阳能电池的稳定性

2D 钙钛矿材料中具有体积更大、挥发性更低、疏水性更强的有机间隔阳离子, 并且具有更高的结合能, 因此通常会表现出比 3D 钙钛矿更好的热、化学和环境稳定性。然而, 相比于 3D 钙钛矿, 层状的 2D 钙钛矿材料中会形成电子施主缺陷或空穴受主缺陷等深能级缺陷, 导致材料中载流子浓度下降, 电子传输性能下降; 此外, 2D 钙钛矿材料显著的量子效应会降低对光谱的吸收, 使得产生的光电流较低。为了实现高效、稳定的 PSCs 的制备, 研究者结合了具有优良的光吸收率及电荷传输能力的

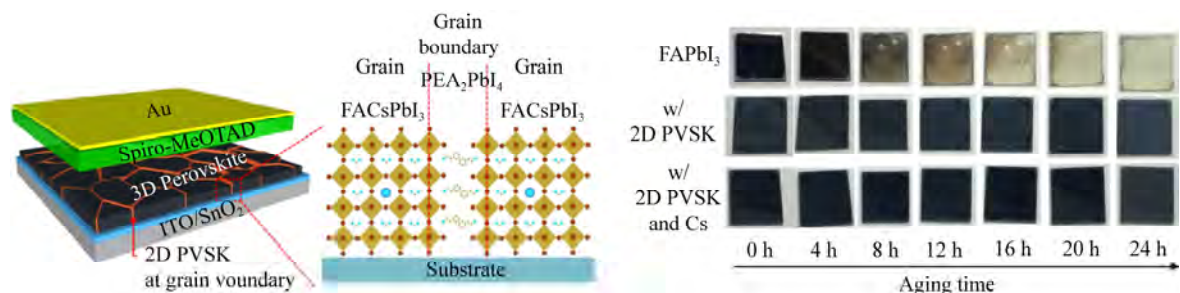
3D 钙钛矿和稳定性能突出的 2D 钙钛矿, 制备出了高效、稳定的 3D/2D 多维度钙钛矿太阳能电池。

4.1 3D/2D 体相混合结构钙钛矿太阳能电池的稳定性

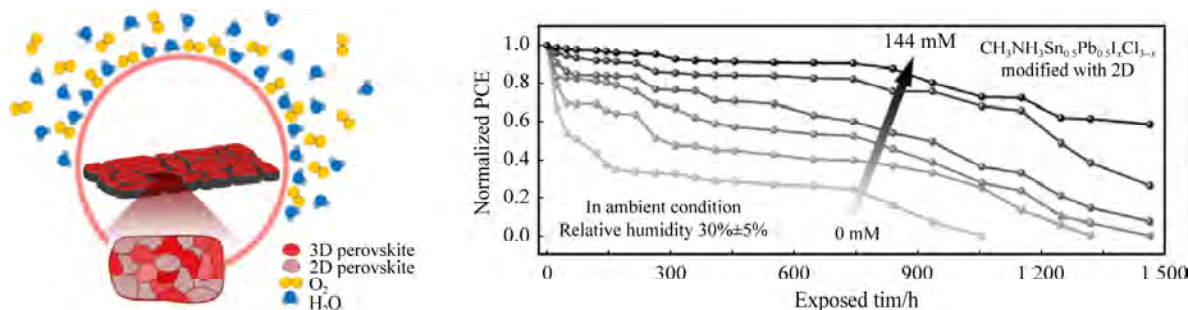
4.1.1 水、氧稳定性 由于 2D 钙钛矿材料优良的抗湿性, 位于 3D 钙钛矿晶界或者表面的 2D 钙钛矿可以作为物理屏障抑制水分子对 3D 钙钛矿的侵蚀。2018 年, Yang 等发现在大气环境条件下, 立方相的 FAPbI_3 钙钛矿相容易转变为六方的非钙钛矿相, 并且在高湿度条件下这种相转变会更加明显^[87]。如图 7a 所示, 纯 FAPbI_3 钙钛矿薄膜在 85% 的相对湿度条件下, 在 24 h 内完全变透明。在 FAPbI_3 钙钛矿中加入 PEAi 添加剂形成 3D- PEA_2PbI_4 钙钛矿薄膜的样品经历了 24 h 湿度老化后薄膜颜色仍然保持不变。这可能是由于薄膜内的晶界是水分子的进入途径, 而被添加的 2D 钙钛矿钝化了晶界处的缺陷, 阻断了水分子的进入通道。2D 钙钛矿除了可以有效抑制水分子的渗透, 也可以作为氧分子向钙钛矿薄膜扩散的屏障。Ning 等通过动力学研究表明, 硫氰酸亚锡($\text{Sn}(\text{SCN})_2$)和苯乙胺氢碘酸盐可以形成二维钙钛矿结构, 并作为 $\text{CsSnBrI}_{2-x}(\text{SCN})_x$ 三维钙钛矿生长的模板^[88]。被修饰的三维薄膜呈平面外生长取向, 晶粒尺寸增大, 薄膜缺陷密度降低, 并具有良

好的热稳定性和抗氧化性。PEA₂SnI₄–CsSnBrI₂ 钙钛矿器件在空气中老化 4 h 后仍能保持初始效率的 78%，显著优于原始器件。如图 7b 所示，Yip 等进一步发现，将 N-(3-氨基丙基)-2-吡咯烷酮(NAP)加入 CH₃NH₃Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_xCl_{3-x} 三维钙钛矿薄膜中，NAP

分子上的羰基通过 Lewis 酸配位与 Sn²⁺/Pb²⁺ 相互作用，形成垂直取向的二维层状钙钛矿^[89]。2D 相与体相 3D 钙钛矿晶体紧密连接，并在 2 个相之间连续地延伸。最终，在没有封装的情况下，在大气环境条件下老化 1 个月，器件仍能保持 90% 的初始性能。



(a) Structure diagram and humidity stability of Pb-based 3D/2D mixed perovskite



(b) Structure diagram and ambient stability of Pb/Sn mixed 3D/2D mixed perovskite

图 7 铅基 3D/2D 混合钙钛矿的结构示意图及湿度稳定性^[87]、铅/锡混合的 3D/2D 混合钙钛矿的结构示意图及器件稳定性^[89]
Fig. 7 Structure diagram and humidity stability of Pb-based 3D/2D mixed perovskite^[87]; Structure diagram and ambient stability of Pb/Sn mixed 3D/2D mixed perovskite^[89]

4.1.2 光、热稳定性 存在于晶界或表面的 2D 钙钛矿通过阻断晶界处低能量离子迁移通道来增加离子迁移活化能，从而提高器件的光、热稳定性。如图 8 所示，相比于 Cs⁺、DMA⁺等 A 位取代阳离子掺杂剂，PEA⁺或 FPEA⁺等大体积阳离子添加剂的加入，可以显著提高 3D 钙钛矿的离子迁移活化能，从而抑制其离子迁移或者扩散，提高器件的光、热稳定性^[33]。Park 等通过密度泛函理论计算证实，由于 PEA₂PbI₄ 活化能更高，二维钙钛矿存在于晶界处可以抑制碘离子的迁移，从而显著减少了器件的迟滞并且提高了对 Ag 电极的化学稳定性^[90]。此外，氨基阳离子的–NH₃⁺官能团还可以通过静电相互作用与带负电荷的缺陷(如 A 位阳离子空位缺陷、未配位的卤素阴离子等)结合，抑制其迁移并使其电荷捕获能力失效。从另一个方面进行分析，低维相替换具有缺陷的晶界区域，可以等效降低整体缺陷密度，从而降低了整体流动缺陷种类的浓度。A 位阳离子链上引入官能团，也可以加强相邻阳离子沿晶界的

成键相互作用，提高结构刚度。Chen 等采用 FPEAI 作为双官能剂对宽带隙 3D 钙钛矿 PSCs 进行定向结晶和综合钝化^[91]。FPEAI 的添加促进 3D 钙钛矿晶体沿(100)方向生长，结晶度提高，并在 3D 晶体的晶界和表面自发形成 Ruddlesden-Popper 2D 钙钛矿。此外，FPEA⁺可以与 3D 钙钛矿形成 F–Pb 配位键或者氢键，可以提高晶体结构的稳定性，抑制离子迁移的发生。Yuan 等进一步提出在相界面引入强化学相互作用，即卤素-卤素键，可以通过增加相应的活化能来进一步抑制离子迁移^[92]。通过理论计算发现，2-(2,3,5,6-四氟-4-碘苯氧基)乙-1-胺(2-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodophenoxy)ethan-1-ammonium, I-FEA)与卤素阴离子间的卤素-卤素键的结合能比常见的氢键结合能要高，对卤素离子作用力显著增强(如图 8c 所示)。形成的(I-FEA)₂PbI₄ 2D 钙钛矿，可通过界面卤素-卤素键与 3D 钙钛矿形成强烈的界面相互作用。界面卤素-卤素键在位上瞬间将卤化物阴离子固定在晶界上，极

大地抑制了卤化物在晶界上的迁移,从而显著提高器件的光、热稳定性。Tan 等^[93]通过动态吸附模拟计算发现钝化剂 4-三氟甲基苯基胺(4F3-PA)相比于苯乙胺或者苯甲胺离子,在 3D 钙钛矿表面的分子吸附数量要多,能够充分地钝化钙钛矿中 V_{MA} 、 V_{FA} 、 V_{Pb} 、 V_{Sn} 空位缺陷及 I_{Pb} 、 I_{Sn} 反位缺陷,增加其缺陷形成能,抑制离子扩散。最终,所形成的 3D/2D 混合钙钛矿器件的光照稳定性得到显著提升。Yao 等发现 2D 和 3D 钙钛矿之间

的卤化物和阳离子间的差异会引起严重的晶格失配,这可以有效避免在制备 3D/2D 混合钙钛矿时形成多 n 值混合二维钙钛矿相^[94]。根据此构想,他们将(PYA)₂PbCl₄(丙基胺, PYA) 2D 钙钛矿晶体引入三维钙钛矿前驱体溶液中,在 3D 钙钛矿中成功获得了纯相的 2D 钙钛矿($n=1$)。由于低 n 值二维钙钛矿具有更加稳定的化学特性,因此 3D/2D ($n=1$)的混合钙钛矿器件表现出了优异的光照稳定性。

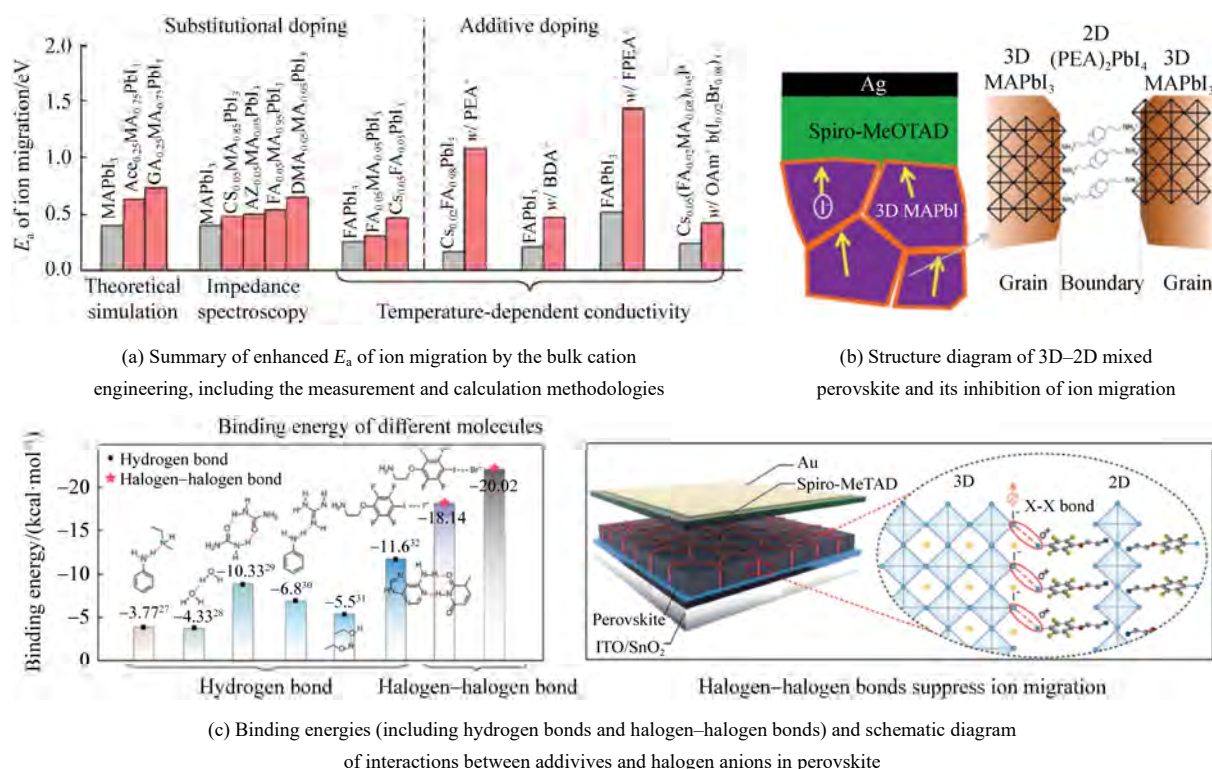


图 8 总结了大体积阳离子工程增强离子迁移的 E_a , 包括测量和计算方法^[33]、三维/二维混合钙钛矿结构示意图及其离子迁移抑制作用^[90]、钙钛矿中分子添加剂与卤素阴离子的结合能(包括氢键和卤素-卤素键)及相互作用示意图^[92]

Fig. 8 Summary of enhanced E_a of ion migration by the bulk cation engineering, including the measurement and calculation methodologies^[33]; Structure diagram of 3D/2D mixed perovskite and its inhibition of ion migration^[90]; Binding energies (including hydrogen bonds and halogen-halogen bonds) and schematic diagram of interactions between additives and halogen anions in perovskite^[92]

4.2 3D/2D 层状堆叠结构钙钛矿太阳能电池的稳定性

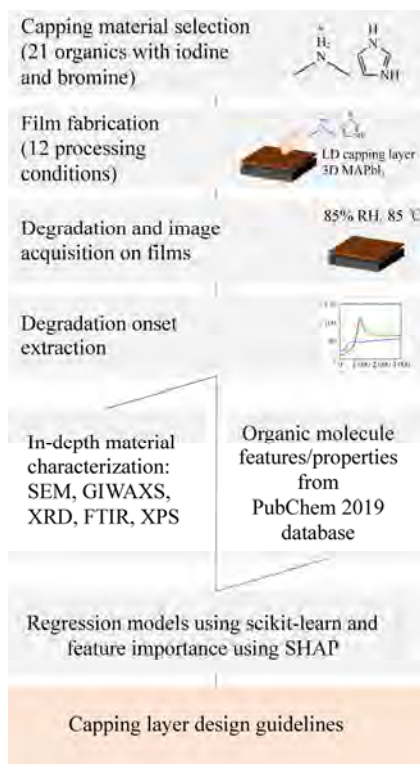
4.2.1 水、氧稳定性

相比于大体积铵盐离子作为添加剂引入 3D 钙钛矿中来形成 3D/2D 混合钙钛矿,通过后处理在 3D 钙钛矿表面形成 2D 钙钛矿覆盖层的策略似乎在高性能器件中更受青睐。由于 3D 钙钛矿多晶薄膜是通过溶液加工制备的,许多固有缺陷常常存在于薄膜表面。退火过程及后处理工艺往往会造成 3D 钙钛矿薄膜中 FA^+ 或 MA^+ 有机组分的挥发或者溶解,容易在表面区域形成 V_{MA} 、 V_{FA}

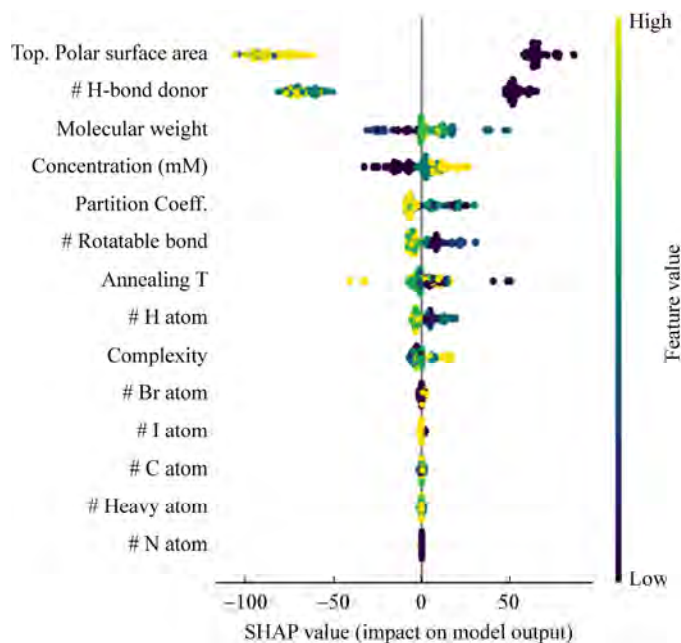
和 V_I 等空位缺陷及未配位的铅离子团簇^[6]。前驱体溶液中引入的过量碘化铅也会在钙钛矿表面富集。这些缺陷往往会造成严重的界面非辐射复合损失,造成器件性能下降。此外,当钙钛矿暴露在空气中时,这些空位缺陷将显著加速钙钛矿的退化^[7]。当在 3D 钙钛矿表面原位形成 2D 钙钛矿覆盖层时,2D 钙钛矿填补了钙钛矿表面的阳离子/阴离子空位缺陷同时也会与未配位的铅离子团簇相互作用,并且嵌入钙钛矿晶粒间形成完整的覆盖,显著提高了钙钛矿膜的质量^[95]。

2D 钙钛矿在 3D 钙钛矿膜上作为稳定的覆盖层, 能够防止水分/氧气的侵蚀, 提高 3D 钙钛矿薄膜的环境稳定性。Zhao 等采用苯胺、苄胺和苯乙胺在 FAPbI_3 薄膜表面形成 2D 钙钛矿, 来系统地研究其在 RH 50% 的环境条件下的湿度稳定性^[96]。经历 4 个月的老化之后, FAPbI_3 钙钛矿薄膜发生了明显的分解, 然而苄胺修饰的 FAPbI_3 钙钛矿薄膜基本没有发生变化, 体现了其湿度稳定性的提升。Seok 等进一步比较了碘化丁胺(BAI)、碘化辛胺(OAI)和十二烷基碘化胺(DAI)在 3D 钙钛矿表面构建 3D/2D 钙钛矿堆叠结构对薄膜湿度稳定性的影响。发现大体积铵盐离子的烷基链链长越长, 其疏水性越强, 使得 3D/2D 钙钛矿太阳能电池的湿度稳定性也越强^[97]。Sun 等进一步采用机器学习方法来更加系统地研究不同大体积铵盐离子所形成的 2D 钙钛矿覆盖层对 3D 钙钛矿的保护能力(如图 9 所示)^[98]。以 21 种有机卤化物铵盐为对象, 将其旋涂至 MAPbI_3 薄膜上形成覆盖层。在加速老化条件下, 使用机器学习和 Shapley 值分析过程来

确定并对提升器件稳定性的有机铵盐的分子特征进行排序。有机铵盐分子较少的氢键供体数和小的拓扑极性面积的 2 个分子特征与 MAPbI_3 薄膜湿度稳定性的提升显著相关。最终, 通过湿度老化测试验证了, 相比于溴化辛胺(OABr)所处理的器件寿命, 苯基三乙基碘化铵后处理的 3D/2D 器件寿命显著增长。此外, Wu 等发现采用 3-苯基-2-丙烯-1-胺(3-phenyl-2-propen-1-amine, PPA)在 FASnI_3 钙钛矿表面进行后处理所得到的 2D 钙钛矿, 能够有效地抑制水分子和氧分子对 3D 钙钛矿的侵蚀及氧化^[99]。最终 3D/2D 钙钛矿器件在 60% 的相对湿度的空气环境下老化 10 h, 器件性能仍能保持初始效率的 60%。然而, 由于在大多数情况下, 在顶部形成的二维层非常薄, 大约只有几纳米, 甚至不能完全覆盖, 所以湿度稳定性的提高可能有限^[78]。此外, 与 3D 钙钛矿一样, 即使是致密的 2D 钙钛矿薄膜, 在直接放入水中时也会立即分解。因此, 通过传统的二维钙钛矿钝化来提高钙钛矿的湿度稳定性仍然是一个有待解决的问题。



(a) Workflow of the machine learning study based on aging test result over time



(b) Feature importance ranking obtained from the random forest regression algorithm and Shapley Additive exPlanations (SHAP) library, indicating the effect of chemical properties of bulk ammonium salt on stability of 3D/2D perovskite stack films

图 9 基于老化测试结果的机器学习研究的工作流程、通过随机森林回归算法和 SHapley Additive exPlanations(SHAP)数据库得到的特征重要性排序, 表明大块铵盐的化学性质对 3D/2D 钙钛矿堆叠膜稳定性的影响^[98]

Fig. 9 Workflow of the machine learning study based on aging test result over time; The feature importance ranking obtained from the random forest regression algorithm and Shapley Additive exPlanations (SHAP) library, indicating the effect of chemical properties of bulk ammonium salt on stability of 3D/2D perovskite stack films^[98]

4.2.2 光、热稳定性 除了能够抑制水/氧分子的渗透, 2D 钙钛矿覆盖层还能够抑制钙钛矿中的离子在热、光或者偏压条件下的离子迁移过程。Huang 等发现在中高温下, 3D MAPbI₃ 中的阳离子和卤化物组分很容易从表面逸出^[100]。因此, 在钙钛矿材料中形成了高密度的碘和 MA 空位, 促进了离子运动, 导致在低频区电容增加。这种热分解通常从缺陷密度较高的表面和晶界开始, 3D/2D 钙钛矿堆叠层结构能够有效抑制高温下移动离子的形成。如图 10a 所示, 在三维钙钛矿中, MA 或 I₂ 从晶面或晶界的挥发是形成流动 MA 和 I 空位的主要原因。BA⁺ 的体积比 MA⁺ 大, 这可能是阻止 MA 或 I₂ 挥发的关键因素。这是因为 BA⁺ 离子本身的挥发和 BA⁺ 与内部 MA⁺ 离子的交换都不容易。并且, 有机阳离子 BA⁺ 可以增加离子迁移势垒, 这也有助于抑制挥发性离

子从钙钛矿晶体中逃逸。

在光照或者偏压的刺激下, 卤素离子会从钙钛矿活性层扩散至金属电极处并与金属发生反应, 从而破坏电极。Sargent 等利用二次离子飞行质谱(TOF-SIMS)来识别 Au₂I 信号, 探索 3D/2.5D PSCs 中的离子运动^[101]。与原始钙钛矿 PSCs 相比, 老化的 3D 钙钛矿 PSCs 的 Au₂I 信号峰值显著增强。然而, 2.5D PSCs 中 Au₂I 信号在老化前后保持不变。因此, 2D 钙钛矿独特的夹层结构为离子迁移提供了有效的屏障, 并将对材料和器件的损伤降到最低。如图 10b 所示, Zhao 等进一步比较了基于不同烷基链长度的苯烷基碘化胺分子后处理对钙钛矿器件的光照稳定性的影响^[102]。结果表明, 稳定效应随着链长增加而增强, 这是因为铵盐分子与钙钛矿表面的结合更强, 以及为容纳离子迁移而重新配置的空间位阻增加。

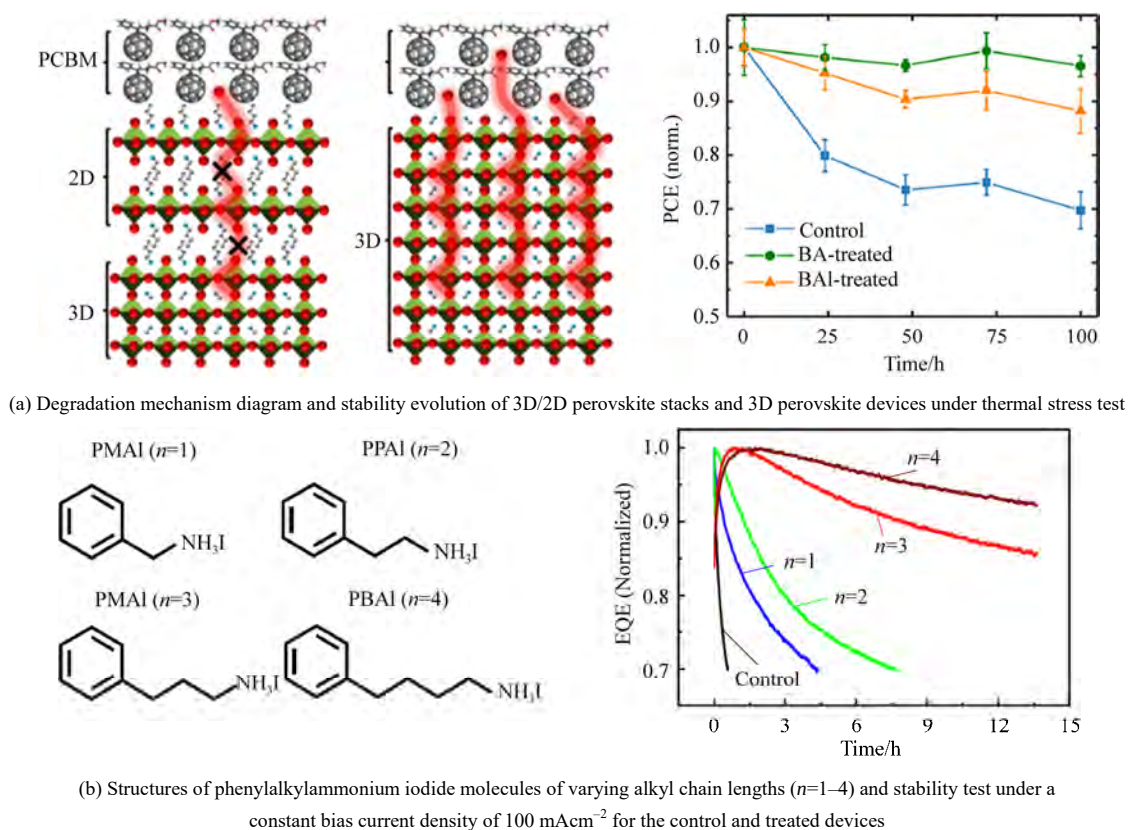


图 10 热应力测试下三维/二维钙钛矿堆叠层器件和三维钙钛矿器件的降解机理图及稳定性演化^[100]、不同烷基链长($n=1\sim 4$)的苯烷基碘化胺分子的结构, 以及在恒定偏置电流密度为 100 mAcm^{-2} 的对照和铵盐处理的器件稳定性测试^[102]

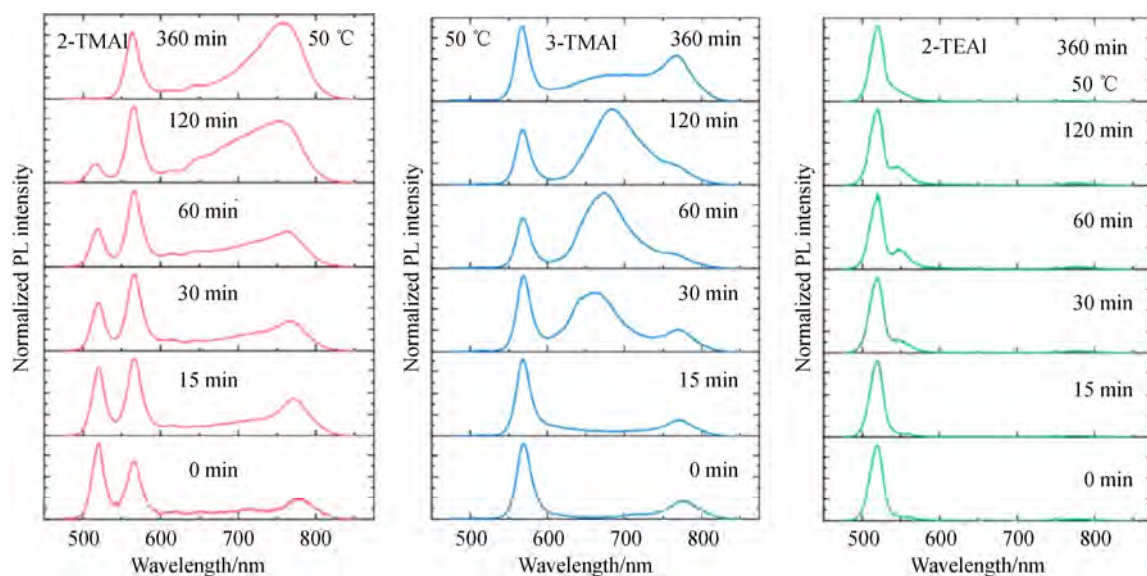
Fig. 10 Degradation mechanism diagram and stability evolution of 3D/2D perovskite stacks and 3D perovskite devices under thermal stress test^[100]; Structures of phenylalkylammonium iodide molecules of varying alkyl chain lengths ($n=1-4$) and stability test under a constant bias current density of $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for the control and treated devices^[102]

虽然 2D 钙钛矿覆盖层可以抑制 3D 钙钛矿中易挥发的有机阳离子的迁移从而提升整体薄膜的稳定性, 但是 3D/2D 钙钛矿堆叠结构内部缓慢的离子扩散现象仍然对器件的长期稳定性存在潜在

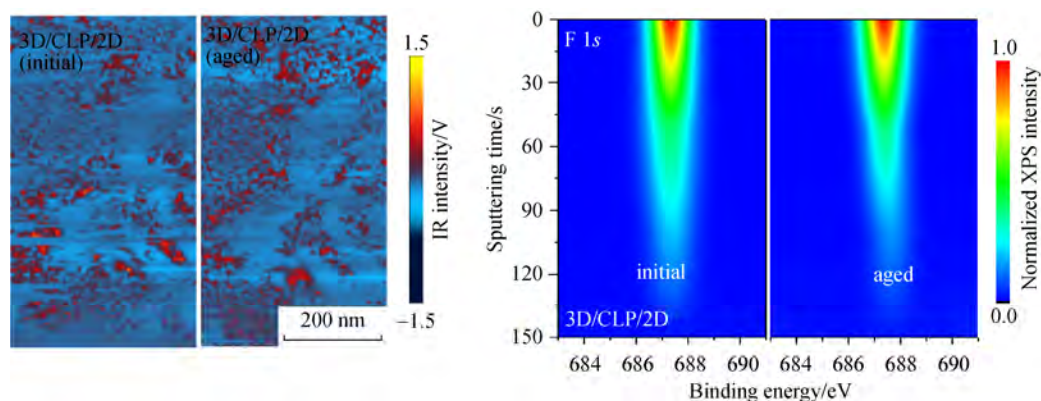
威胁^[55]。如图 11a 所示, Grancini 等采用稳态荧光光谱(PL)来追踪 3D/2D 钙钛矿堆叠结构在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 老化条件下的结构演变过程^[103], 发现在热应力的刺激下, 3D 钙钛矿中的阳离子会扩散至顶部 2D 钙

钛矿覆盖层中,诱导 2D 钙钛矿形成多 n 值混合相。通过比较 2-噻吩乙基碘化铵(2-TEAI)、2-噻吩甲基碘化铵(2-TMAI)和 3-噻吩甲基碘化铵(3-TMAI)这 3 种不同间隔阳离子所形成的 3D/2D 堆叠结构的钙钛矿薄膜热稳定性,发现位阻更大的 2-TEA⁺阳离子可以在一定程度上抑制 3D 钙钛矿中的 MA 阳离子向 2D 钙钛矿中扩散,从而稳定钙钛矿堆叠层结构。此后,原位 XRD 测试进一步验证了 3D/2D 钙钛矿堆叠层结构的退化过程^[104]。Petrozza 等系统地研究了 3D/2D 钙钛矿堆叠层结构在 85 °C 或光照条件下的演变过程^[105]。原位 PL 测试被用来连续

追踪 3D/2D 钙钛矿堆叠层结构的演变进程,并由此发现即使使用稳定性良好的多阳离子混合的 3D 钙钛矿作为基底,在 85 °C 或者光照条件下仍然会发生结构退化,这种结构退化会使得器件的湿热稳定性显著下降。因此,构建稳定的 3D/2D 钙钛矿堆叠层结构对于器件的长期稳定性而言至关重要。为了稳定 3D/2D 钙钛矿堆叠层结构, Li 等设计并且成功使用了三维网状的交联聚合物(CLP)作为间隔层来同时抑制 FA⁺阳离子和 4F-PEA⁺阳离子间的离子交换过程,防止 2D 钙钛矿覆盖层的退化,最终显著提升器件的寿命(如图 11b)^[106]。



(a) (PL) spectra evolution and mechanism diagram of 3D/2D perovskite stacks by post-treated with different ammonium salt under thermal stress tests



(b) AFM-IR (recorded at 1712 cm^{-1} corresponding to the symmetric $\text{C}=\text{NH}_2$ bending of FA^+) images and XPS depth profiling (F 1s signal) of 3D/CLP/2D perovskite heterostructures before and after ageing at 100 °C for 120 min

图 11 50 °C 老化条件下不同铵盐后处理所形成的 3D/2D 钙钛矿堆叠结构的荧光光谱(PL)谱演变^[103]、在 100 °C 老化 120 min 前后的 3D/CLP/2D 钙钛矿异质结构的 AFM-IR(记录 1712 cm^{-1} 的红外信号,对应于 FA^+ 中 $\text{C}=\text{NH}_2$ 键的弯曲振动)图像和 XPS 深度分析(F 1s 信号)^[106]

Fig. 11 PL spectra evolution and mechanism diagram of 3D/2D perovskite stacks by post-treated with different ammonium salt under 50 °C ^[103]; AFM-IR (recorded at 1712 cm^{-1} corresponding to the symmetric $\text{C}=\text{NH}_2$ bending of FA^+) images and XPS depth profiling (F 1s signal) of 3D/CLP/2D perovskite heterostructures before and after ageing at 100 °C for 120 min^[106]

5 结论与展望

三维/二维(3D/2D)多维度钙钛矿材料结合了 3D 钙钛矿材料良好的光吸收能力及载流子传输性能, 和 2D 钙钛矿材料优良的缺陷钝化效果及环境稳定性。因此, 其所制备的 3D/2D 多维度钙钛矿太阳能电池器件同时展现出了高的光电转化效率和优异的长期稳定性。我们系统地总结了 3D/2D 多维度钙钛矿材料及光伏器件的制备工艺和稳定性变化规律等方面的研究进展。然而, 在 3D 钙钛矿中形成或者组装 2D 钙钛矿的过程是复杂的, 其形成机理备受争论, 并且性能优化手段缺乏系统性。因此, 针对 3D/2D 多维度钙钛矿材料的物化性质研究及器件性能的提升提出了以下几点思考与展望:

1) 3D/2D 多维钙钛矿的形成机理研究。通过铵盐后处理的方式在 3D 钙钛矿表面原位形成 2D 钙钛矿来构建 3D/2D 钙钛矿堆叠层结构是提升器件效率及稳定性的有效方法。然而, 在此过程中, 2D 钙钛矿的合成路径可能包含 2 种不同的过程: 1) 大体积铵盐阳离子直接插入 3D 钙钛矿中, 与其所组成的 MA^+ 或者 FA^+ 有机阳离子发生交换反应来形成 2D 钙钛矿; 2) 大体积铵盐阳离子与 3D 钙钛矿中的 PbI_2 (包括体相中过量的 PbI_2 或由于溶剂溶解 3D 钙钛矿所形成的 PbI_2) 反应形成 2D 钙钛矿。这 2 种不同反应路径对 2D 钙钛矿的结晶性质及 3D 钙钛矿母体的表面状态可能产生显著的影响。此外, 后处理原位形成的 2D 钙钛矿的相结构似乎与 3D 钙钛矿的组分、间隔阳离子的类型和制备工艺过程及环境密切相关。因此, 理解 3D/2D 多维钙钛矿的形成机理对于提升薄膜的结晶质量及器件性能有重要的指导作用。原位表征技术的开发与应用可以为 3D/2D 多维钙钛矿的形成过程提供实时可靠的监测与分析。例如, 原位超快光谱(如原位荧光光谱和原位瞬态吸收光谱等)可以快速捕捉 2D 钙钛矿的结晶生长速率、相结构演变规律。原位 X 射线衍射分析可以进一步地判断 2D 钙钛矿的中间相形成规律, 与原位超快光谱结果进行比较分析。最后, 采用态密度泛函理论计算分析 2D 钙钛矿形成各阶段的反应活化能, 来进一步解释其形成机理。

2) 3D/2D 多维钙钛矿中 2D 钙钛矿的相结构调控。纯相 2D 钙钛矿的制备无疑可以最大化地利用 2D 钙钛矿材料化学性质稳定的特点, 显著提升 3D/2D 多维度钙钛矿材料及器件的稳定性。然而, 由间隔阳离子产生的强量子/介电约束效应显著制

约了其电荷传输能力, 限制了电荷传输材料对 3D 钙钛矿中的电荷抽取, 降低了器件性能。虽然 2D 梯度相结构在一定程度上可以同时提升 3D 钙钛矿稳定性和促进电荷的快速转移, 但是目前缺乏直接的证据证明此结构中 2D 钙钛矿相的空间分布。为了提高 3D/2D 多维钙钛矿中 2D 钙钛矿的电荷传输能力, 调控 2D 钙钛矿的垂直生长取向可能是一个行之有效的方法。如与准二维钙钛矿吸光层结晶取向调控类似, 在 2D 钙钛矿形成过程中引入挥发性的硫氰酸铵、氯化铵和氯化甲胺等添加剂, 可以与钙钛矿形成中间相, 延缓 2D 钙钛矿的结晶生长, 提高钙钛矿结晶质量及生长取向。此外, 采用二价大体积铵盐离子(如 1,4-丁二胺、1,6-己二胺等)作为间隔阳离子形成 D-J 型二维钙钛矿, 从而提高二维钙钛矿内部的载流子迁移率, 促进电荷转移。

3) 3D/2D 多维钙钛矿中相结构演变。3D/2D 多维钙钛矿异质结结构可以显著提升材料及器件的稳定性。然而, 其多维异质结结构中存在明显的离子交换过程, 并且在光、热、偏压等条件下可能会更加明显。这样的离子扩散过程会使得多维异质结结构发生退化, 不利于器件的长期稳定性。为了提高 3D/2D 多维钙钛矿异质结结构的稳定性, 可以采用较大体积位阻的铵盐离子作为间隔阳离子, 阻碍有机铵盐离子的扩散, 提高准二维钙钛矿的形成能; 或者在 3D/2D 堆叠层结构中间通过原子沉积或者热蒸发沉积一层致密的隧穿层, 从而有效地阻止 3D 钙钛矿和 2D 钙钛矿之间的离子交换, 也能保证良好的电荷传输。

最后, 相信 3D/2D 多维钙钛矿材料及器件性能的改进将会成为钙钛矿光伏技术商业化的重要途径。

参考文献:

- [1] XING G C, MATHEWS N, SUN S Y, et al. Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic $CH_3NH_3PbI_3$ [J]. Science, 2013, 342(6156): 344–347.
- [2] DONG Q, FANG Y, SHAO Y, et al. Electron-hole diffusion lengths $>175\ \mu m$ in solution-grown $CH_3NH_3PbI_3$ single crystals[J]. Science, 2015, 347(6225): 967–970.
- [3] MIN H, LEE D Y, KIM J, et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO_2 electrodes[J]. Nature, 2021, 598(7881): 444–450.
- [4] ZHAO Y, MA F, QU Z H, et al. Inactive $(PbI_2)_2RbCl$ stabilizes perovskite films for efficient solar cells[J]. Science, 2022, 377(6605): 531–534.
- [5] PARK J, KIM J, YUN H S, et al. Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides[J]. Nature, 2023, 616(7958): 724–730.
- [6] WU G B, LIANG R, GE M Z, et al. Surface passivation using two

- dimensional perovskites towards efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(8): 2105635.
- [7] CHEN B, RUDD P N, YANG S, et al. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(14): 3842–3867.
- [8] SHAO Y C, XIAO Z G, BI C, et al. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 5784.
- [9] LIN Y Z, CHEN B, ZHAO F W, et al. Matching charge extraction contact for wide-bandgap perovskite solar cells[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(26): 1700607.
- [10] XU J X, BUIN A, IP A H, et al. Perovskite-fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes[J]. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 1–8.
- [11] ZHANG H, NAZEERUDDIN M, CHOY W. Perovskite photovoltaics: The significant role of ligands in film formation, passivation, and stability[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(8): 1805702.
- [12] WANG L, ZHOU H, HU J, et al. A Eu^{3+} – Eu^{2+} ion redox shuttle imparts operational durability to Pb–I perovskite solar cells[J]. *Science*, 2019, 363(6424): 265–270.
- [13] ABDI-JALEBI M, ANDAJI-GARMARODI Z, CACOVICH S, et al. Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation[J]. *Nature*, 2018, 555(7697): 497–501.
- [14] LI N, TAO S, CHEN Y, et al. Cation and anion immobilization through chemical bonding enhancement with fluorides for stable halide perovskite solar cells[J]. *Nat Energy*, 2019, 4(5): 408–415.
- [15] KIM J H, KIM S G, PARK N G. Effect of chemical bonding nature of post-treatment materials on photovoltaic performance of perovskite solar cells[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(10): 3435–3442.
- [16] CHEN J B, YANG Y G, DONG H, et al. Highly efficient and stable perovskite solar cells enabled by low-dimensional perovskitoids[J]. *Sci Adv*, 2022, 8(4): 2722.
- [17] KIM M, KIM G H, LEE T K, et al. Methylammonium chloride induces intermediate phase stabilization for efficient perovskite solar cells[J]. *Joule*, 2019, 3(9): 2179–2192.
- [18] WANG S Y, TAN L G, ZHOU J J, et al. Over 24% efficient MA-free $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbX}_3$ perovskite solar cells[J]. *Joule*, 2022, 6(6): 1344–1356.
- [19] LUO L, ZHANG Y L, CHAI N Y, et al. Large-area perovskite solar cells with $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_{3-y}\text{Br}_y$ thin films deposited by a vapor–solid reaction method[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(42): 21143–21148.
- [20] LUO L, KU Z L, LI W X, et al. 19.59% Efficiency from $\text{Rb}_{0.04}\text{Cs}_{0.14}\text{FA}_{0.86}\text{Pb}(\text{Br}_{1-y}\text{I}_y)_3$ perovskite solar cells made by vapor–solid reaction technique[J]. *Sci Bull*, 2021, 66(10): 962–964.
- [21] LU H Z, LIU Y H, AHLAWAT P, et al. Vapor-assisted deposition of highly efficient, stable black-phase FAPbI_3 perovskite solar cells[J]. *Science*, 2020, 370(6512): eabb8985.
- [22] JEONG J, KIM M, SEO J, et al. Pseudo-halide anion engineering for α - FAPbI_3 perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2021, 592(7854): 381–385.
- [23] ZHENG X, CHEN B, DAI J, et al. Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations[J]. *Nat Energy*, 2017, 2: 17102.
- [24] ZHENG X P, DENG Y H, CHEN B, et al. Dual functions of crystallization control and defect passivation enabled by sulfonic zwitterions for stable and efficient perovskite solar cells[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(52): 1803428.
- [25] WANG Q, ZHENG X P, DENG Y H, et al. Stabilizing the α -phase of CsPbI_3 perovskite by sulfobetaine zwitterions in one-step spin-coating films[J]. *Joule*, 2017, 1(2): 371–382.
- [26] JACOBSSON T J, CORREA-BAENA J P, HALVANI ANARAKI E, et al. Unreacted PbI_2 as a double-edged sword for enhancing the performance of perovskite solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(32): 10331–10343.
- [27] ZHAO Y C, LI Q, ZHOU W K, et al. Double-side-passivated perovskite solar cells with ultra-low potential loss[J]. *Sol RRL*, 2019, 3(2): 1800296.
- [28] ZHANG H K, YU W, GUO J X, et al. Excess PbI_2 management via multimode supramolecular complex engineering enables high-performance perovskite solar cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(35): 2201663.
- [29] CHEN Q, ZHOU H P, SONG T B, et al. Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(7): 4158–4163.
- [30] GAO Y, RAZA H, ZHANG Z P, et al. Rethinking the role of excess/residual lead iodide in perovskite solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2023: 2215171.
- [31] LIANG J W, HU X Z, WANG C, et al. Origins and influences of metallic lead in perovskite solar cells[J]. *Joule*, 2022, 6(4): 816–833.
- [32] TAN S, HUANG T Y, YAVUZ I, et al. Stability-limiting heterointerfaces of perovskite photovoltaics[J]. *Nature*, 2022, 605(7909): 268–273.
- [33] LEE J W, TAN S, SEOK S I, et al. Rethinking the A cation in halide perovskites[J]. *Science*, 2022, 375(6583): eabj1186.
- [34] ZHANG F, PARK S Y, YAO C L, et al. Metastable Dion-Jacobson 2D structure enables efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Science*, 2022, 375(6576): 71–76.
- [35] AZMI R, UGUR E, SEITKHAN A, et al. Damp heat-stable perovskite solar cells with tailored-dimensionality 2D/3D heterojunctions[J]. *Science*, 2022, 376(6588): 73–77.
- [36] CHEN H, TEALE S, CHEN B, et al. Quantum-size-tuned heterostructures enable efficient and stable inverted perovskite solar cells[J]. *Nat Photon*, 2022, 16(5): 352–358.
- [37] BU T L, LI J, LI H Y, et al. Lead halide-templated crystallization of methylamine-free perovskite for efficient photovoltaic modules[J]. *Science*, 2021, 372(6548): 1327–1332.
- [38] JANG Y W, LEE S, YEOM K M, et al. Intact 2D/3D halide junction perovskite solar cells via solid-phase in-plane growth[J]. *Nat Energy*, 2021, 6(1): 63–71.
- [39] LIU Z H, QIU L B, ONO L K, et al. A holistic approach to interface stabilization for efficient perovskite solar modules with over 2,000-hour operational stability[J]. *Nat Energy*, 2020, 5(8): 596–604.
- [40] SIDHIK S, WANG Y F, DE SIENA M, et al. Deterministic fabrication of 3D/2D perovskite bilayer stacks for durable and efficient solar cells[J]. *Science*, 2022, 377(6613): 1425–1430.
- [41] EVEN J, PEDESSEAU L, KATAN C. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(22): 11566–11572.
- [42] WU G B, LIANG R, ZHANG Z P, et al. 2D hybrid halide perovskites: structure, properties, and applications in solar cells[J]. *Small*, 2021, 17(43): 2103514.
- [43] ORTIZ-CERVANTES C, CARMONA-MONROY P, SOLIS-IBARRA D. Two-dimensional halide perovskites in solar cells: 2D or not 2D?[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(8): 1560–1575.
- [44] WANG H, FANG C, LUO H, et al. Recent progress of the optoelectronic properties of 2D Ruddlesden-Popper perovskites[J]. *J Semicond*, 2019, 40(4): 041901.
- [45] EVEN J, PEDESSEAU L, KATAN C. Understanding quantum confinement of charge carriers in layered 2D hybrid perovskites[J]. *ChemPhysChem*, 2014, 15(17): 3733–3741.

- [46] ZHAO X M, LIU T R, LOO Y L. Advancing 2D perovskites for efficient and stable solar cells: challenges and opportunities[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(3): 2105849.
- [47] YAN L F, MA J J, LI P W, et al. Charge-carrier transport in quasi-2D ruddlesden-popper perovskite solar cells[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(7): 2106822.
- [48] TSAI H, NIE W Y, BLANCON J C, et al. High-efficiency two-dimensional ruddlesden-popper perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 312–316.
- [49] ZHANG X, REN X D, LIU B, et al. Stable high efficiency two-dimensional perovskite solar cells *via* cesium doping[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(10): 2095–2102.
- [50] ZHOU N, SHEN Y H, LI L, et al. Exploration of crystallization kinetics in quasi two-dimensional perovskite and high performance solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(1): 459–465.
- [51] SOE C M M, NIE W Y, STOUPOUS C C, et al. Understanding film formation morphology and orientation in high member 2D ruddlesden-popper perovskites for high-efficiency solar cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(1): 1700979.
- [52] ZHANG X Q, WU G, YANG S D, et al. Vertically oriented 2D layered perovskite solar cells with enhanced efficiency and good stability[J]. *Small*, 2017, 13(33): 1700611.
- [53] LAI H T, KAN B, LIU T T, et al. Two-dimensional ruddlesden-popper perovskite with nanorod-like morphology for solar cells with efficiency exceeding 15%[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(37): 11639–11646.
- [54] YANG Y, LIU C, SYZGANTSEVA O A, et al. Defect suppression in oriented 2D perovskite solar cells with efficiency over 18% *via* rerouting crystallization pathway[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(1): 2002966.
- [55] LEUNG T L, AHMAD I, SYED A A, et al. Stability of 2D and quasi-2D perovskite materials and devices[J]. *Commun Mater*, 2022, 3: 63.
- [56] LUO S Q, WANG J F, YANG B, et al. Recent advances in controlling the crystallization of two-dimensional perovskites for optoelectronic device[J]. *Front Phys*, 2019, 14(5): 1–17.
- [57] QUAN L N, YUAN M J, COMIN R, et al. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(8): 2649–2655.
- [58] LI X T, HOFFMAN J M, KANATZIDIS M G. The 2D halide perovskite rulebook: How the spacer influences everything from the structure to optoelectronic device efficiency[J]. *Chem Rev*, 2021, 121(4): 2230–2291.
- [59] SHI J S, GAO Y R, GAO X, et al. Fluorinated low-dimensional ruddlesden-popper perovskite solar cells with over 17% power conversion efficiency and improved stability[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(37): 1901673.
- [60] ZHA Y F, WANG Y, SHENG Y H, et al. Structural characterizations on the degradation of 2D organic–inorganic hybrid perovskites and its enlightenment to improved stability[J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(28): 285702.
- [61] XIAO X, DAI J, FANG Y J, et al. Suppressed ion migration along the In-plane direction in layered perovskites[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(3): 684–688.
- [62] LIN Y, BAI Y, FANG Y J, et al. Suppressed ion migration in low-dimensional perovskites[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(7): 1571–1572.
- [63] CHO J, DUBOSE J T, LE A N T, et al. Suppressed halide ion migration in 2D lead halide perovskites[J]. *ACS Mater Lett*, 2020, 2(6): 565–570.
- [64] ZHANG Y Y, CHEN Q, YANG H S, et al. Water-repellent perovskites induced by a blend of organic halide salts for efficient and stable solar cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(28): 33172–33181.
- [65] ROSARIO V, ADRIÀ A B J, HABISREUTINGER SEVERIN N, et al. Assessing health and environmental impacts of solvents for producing perovskite solar cells[J]. *Nat Sustain*, 2020, 4(3): 277–285.
- [66] PRAT D, HAYLER J, WELLS A. A survey of solvent selection guides[J]. *Green Chem*, 2014, 16(10): 4546–4551.
- [67] ZHANG M, XIN D Y, ZHENG X J, et al. Toward greener solution processing of perovskite solar cells[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(35): 13126–13138.
- [68] KOSASIH F U, ERDENEBILEG E, MATHEWS N, et al. Thermal evaporation and hybrid deposition of perovskite solar cells and mini-modules[J]. *Joule*, 2022, 6(12): 2692–2734.
- [69] JIANG Y, HE S S, QIU L B, et al. Perovskite solar cells by vapor deposition based and assisted methods[J]. *Appl Phys Rev*, 2022, 9(2): 021305.
- [70] LIU M Z, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapor deposition[J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395–398.
- [71] GIL-ESCRIG L, DREESSEN C, PALAZON F, et al. Efficient wide-bandgap mixed-cation and mixed-halide perovskite solar cells by vacuum deposition[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(2): 827–836.
- [72] IGUAL-MUÑOZ A M, ÁVILA J, BOIX P P, et al. FAPb_{0.5}Sn_{0.5}I₃: a narrow bandgap perovskite synthesized through evaporation methods for solar cell applications[J]. *Sol RRL*, 2020, 4(2): 1900283.
- [73] ZHANG Z B, JI R, KROLL M, et al. Efficient thermally evaporated γ -CsPbI₃ perovskite solar cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(29): 2100299.
- [74] JI R, ZHANG Z B, HOFSTETTER Y J, et al. Perovskite phase heterojunction solar cells[J]. *Nat Energy*, 2022, 7(12): 1170–1179.
- [75] ALHARBI E A, ALYAMANI A Y, KUBICKI D J, et al. Atomic-level passivation mechanism of ammonium salts enabling highly efficient perovskite solar cells[J]. *Nat Commun*, 2019, 10: 3008.
- [76] YOO J J, WIEGHOLD S, SPONSELLER M C, et al. An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(7): 2192–2199.
- [77] PROPPE A H, JOHNSTON A, TEALE S, et al. Multication perovskite 2D/3D interfaces form *via* progressive dimensional reduction[J]. *Nat Commun*, 2021, 12: 3472.
- [78] MAHMUD M A, DUONG T, YIN Y T, et al. Double-sided surface passivation of 3D perovskite film for high-efficiency mixed-dimensional perovskite solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 30(7): 1907962.
- [79] WANG X T, WANG Y, ZHANG T Y, et al. Steric mixed-cation 2D perovskite as a methylammonium locker to stabilize MAPbI₃[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(4): 1469–1473.
- [80] LIU Y H, AKIN S, HINDERHOFER A, et al. Stabilization of highly efficient and stable phase-pure FAPbI₃ perovskite solar cells by molecularly tailored 2D-overlayers[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(36): 15688–15694.
- [81] LIN D X, ZHAN Z Y, HUANG X L, et al. Advances in components engineering in vapor deposited perovskite thin film for photovoltaic application[J]. *Mater Today Adv*, 2022, 16: 100277.
- [82] QIU L B, HE S S, JIANG Y, et al. Metal halide perovskite solar cells by modified chemical vapor deposition[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(40): 22759–22780.
- [83] CHOI Y, KOO D, JEONG G, et al. A vertically oriented

- two-dimensional Ruddlesden-Popper phase perovskite passivation layer for efficient and stable inverted perovskite solar cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(8): 3369–3378.
- [84] SAHLI F, WERNER J, KAMINO B A, et al. Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency[J]. *Nat Mater*, 2018, 17(9): 820–826.
- [85] LA-PLACA M G, GIL-ESCRIG L, GUO D Y, et al. Vacuum-deposited 2D/3D perovskite heterojunctions[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(12): 2893–2901.
- [86] CHOI W G, PARK C G, KIM Y, et al. Sn perovskite solar cells via 2D/3D bilayer formation through a sequential vapor process[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(11): 3461–3467.
- [87] LEE J W, DAI Z H, HAN T H, et al. 2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 1–10.
- [88] LI H S, JIANG X Y, WEI Q, et al. Low-dimensional inorganic tin perovskite solar cells prepared by templated growth[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(30): 16330–16336.
- [89] CHEN Z M, LIU M Y, LI Z C, et al. Stable Sn/Pb-based perovskite solar cells with a coherent 2D/3D interface[J]. *iScience*, 2018, 9: 337–346.
- [90] CHEN J Z, LEE D, PARK N G. Stabilizing the Ag electrode and reducing *J*–*V* hysteresis through suppression of iodide migration in perovskite solar cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(41): 36338–36349.
- [91] YU Y, LIU R, LIU C, et al. Synergetic regulation of oriented crystallization and interfacial passivation enables 19.1% efficient wide-bandgap perovskite solar cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(33): 2201509.
- [92] FU X L, HE T W, ZHANG S F, et al. Halogen-halogen bonds enable improved long-term operational stability of mixed-halide perovskite photovoltaics[J]. *Chem*, 2021, 7(11): 3131–3143.
- [93] LIN R X, XU J, WEI M Y, et al. All-perovskite tandem solar cells with improved grain surface passivation[J]. *Nature*, 2022, 603(7899): 73–78.
- [94] XIONG M, ZOU W J, FAN K, et al. Tailoring phase purity in the 2D/3D perovskite heterostructures using lattice mismatch[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(1): 550–559.
- [95] YANG G, REN Z W, LIU K, et al. Stable and low-photovoltage-loss perovskite solar cells by multifunctional passivation[J]. *Nat Photon*, 2021, 15(9): 681–689.
- [96] WANG F, GENG W, ZHOU Y, et al. Phenylalkylamine passivation of organolead halide perovskites enabling high-efficiency and air-stable photovoltaic cells[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(45): 9986–9992.
- [97] KIM H, LEE S U, LEE D Y, et al. Optimal interfacial engineering with different length of alkylammonium halide for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(47): 1902740.
- [98] HARTONO N T P, THAPA J, TIIHONEN A, et al. How machine learning can help select capping layers to suppress perovskite degradation[J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 4172.
- [99] RAN C X, GAO W Y, LI J R, et al. Conjugated organic cations enable efficient self-healing FASnI₃ solar cells[J]. *Joule*, 2019, 3(12): 3072–3087.
- [100] LIN Y, BAI Y, FANG Y J, et al. Enhanced thermal stability in perovskite solar cells by assembling 2D/3D stacking structures[J]. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9(3): 654–658.
- [101] HUANG Z R, PROPPE A H, TAN H R, et al. Suppressed ion migration in reduced-dimensional perovskites improves operating stability[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(7): 1521–1527.
- [102] GUO Y W, APERGI S, LI N, et al. Phenylalkylammonium passivation enables perovskite light emitting diodes with record high-radiance operational lifetime: the chain length matters[J]. *Nat Commun*, 2021, 12: 644.
- [103] SUTANTO A A, DRIGO N, QUELOZ V I E, et al. Dynamical evolution of the 2D/3D interface: a hidden driver behind perovskite solar cell instability[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(5): 2343–2348.
- [104] SUTANTO A A, SZOSTAK R, DRIGO N, et al. *In situ* analysis reveals the role of 2D perovskite in preventing thermal-induced degradation in 2D/3D perovskite interfaces[J]. *Nano Lett*, 2020, 20(5): 3992–3998.
- [105] FIORENTINO F, ALBAQAMI M D, POLI I, et al. Thermal- and light-induced evolution of the 2D/3D interface in lead-halide perovskite films[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(30): 34180–34188.
- [106] LUO L, ZENG H P, WANG Z W, et al. Stabilization of 3D/2D perovskite heterostructures via inhibition of ion diffusion by cross-linked polymers for solar cells with improved performance[J]. *Nat Energy*, 2023, 8(3): 294–303.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



罗龙，华中科技大学武汉光电国家研究中心博士。主要从事大面积钙钛矿太阳能电池器件制备及材料改性等方面的研究，在 *Science*、*Nature Energy*、*Adv. Mater.* 等期刊上发表学术论文 14 篇，高被引论文 2 篇，他引总次数超过 500 次，其中以第一作者分别在 *Nature Energy*、*J. Mater. Chem. A*、*Sci. Bull.* 等期刊上发表学术论文 4 篇，总影响因子 >100，授权国家发明专利一项；获得湖北省博士后创新创业大赛金奖。



李雄，华中科技大学武汉光电国家研究中心教授、博士生导师。入选 2017 年湖北省组织部第七批“百人计划”和 2018 年中组部第十四批“青年千人计划”。主要从事染料敏化太阳能电池和钙钛矿太阳能电池领域的研究，包括：染料分子设计合成、钙钛矿材料制备与改性、光伏器件界面调控、材料及器件基本物理化学过程分析，已发表 SCI 论文 60 余篇，总引用 10 000 余次，国内外专利 20 余项；主持国家海外高层次人才项目、国家自然科学基金面上项目，科技部国家重点研发计划项目课题。