

基于全无机卤化双钙钛矿材料的光电器件研究进展

弓 爵, 张志宇, 李发明, 刘明侦

(电子科技大学材料与能源学院, 成都 611731)

摘 要: 全无机卤化双钙钛矿是一类具备优异光电特性和稳定性的环境友好型非铅材料。因其在太阳能电池、光电探测器和发光二极管中具有巨大的应用潜力, 受到国内外研究人员的青睐。本综述主要围绕全无机卤化双钙钛矿的结构特点和光电特性展开研究, 重点对全无机卤化双钙钛矿的制备方法和应用方向进行归纳。最后, 进一步总结了全无机卤化双钙钛矿材料目前的科学瓶颈及解决方案, 期望对全无机卤化双钙钛矿的材料性能提升和光电器件应用提供有价值的参考。

关键词: 全无机卤化双钙钛矿; 光电性质; 制备工艺; 光电器件

中图分类号: TM914.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2271-16

网络出版时间: 2023-07-06



Research Progress of Optoelectronic Devices Based on All-Inorganic Halide Double Perovskite Materials

GONG Jue, ZHANG Zhiyu, LI Faming, LIU Mingzhen

(School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Abstract: All-inorganic halide double perovskites are a class of environmental-friendly lead-free materials with the superior photoelectric properties and stabilities. These materials exhibit a great potential in solar cell applications, detectors and light-emitting diodes. This review mainly represented the crystal structures and photoelectric properties of all-inorganic halide double perovskites as well as their synthesis methods and applications. Meanwhile, This paper summarized the scientific bottlenecks of these inorganic materials and their corresponding devices, thus providing insightful guidelines for further improvement of their properties suitable for optoelectronic devices.

Keywords: All-inorganic halide double perovskites; photoelectrical properties; preparation process; optoelectronic devices

有机-无机杂化铅卤钙钛矿材料(结构式为 APbX_3 , $\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (MA^+), $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA^+); $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)具有光学带隙可调、光吸收系数高、激子束缚能低、载流子迁移率高和载流子扩散长度长等优势, 在太阳能电池、光电探测器、发光二极管(LEDs)等光电器件领域展现了良好的应用前景。尤其是在太阳能电池领域, 钙钛矿太阳能电池的功率转化效率(PCE)已经从2009年的3.8%迅速发展到了现今的

26.0%(认证效率为26.1%)^[1-2], 成为国际前沿研究的热点光伏技术。然而, 杂化铅卤钙钛矿材料存在湿热和氧化环境下化学稳定性差与重金属铅毒性高等制约其大规模应用和光电性能提升的因素, 为目前产业化需求所面临的难题, 令人担忧其在光电器件中的应用前景。其具体问题体现为: 一方面, 由于有机阳离子如甲铵(MA^+)和甲脒(FA^+)高温下易挥发和遇水潮解等问题, 造成杂化钙钛矿光电器件在高

收稿日期: 2023-04-11。 修订日期: 2023-05-23。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(62274026); 国家自然科学基金青年基金(62004027, 52202216); 四川省自然科学基金(2023NSFSC0962)。

第一作者: 弓 爵(1990—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 刘明侦(1990—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-04-11. Revised date: 2023-05-23.

First author: GONG Jue (1990—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jgong@uestc.edu.cn

Correspondent author: LIU Mingzhen (1990—), female, Ph.D. Professor.

E-mail: mingzhen.liu@uestc.edu.cn

湿热环境下的不稳定,而需要利用在叠层太阳能电池中的锡(II)基窄带隙钙钛矿材料则面临着氧化和结构缺陷形成等稳定性问题^[3-4];另一方面,杂化钙钛矿中的重金属铅对自然环境和人体健康都有严重的危害,铅中毒会对人体生殖、造血和肾脏等产生多种有害影响,甚至影响中枢神经系统,这些危害后果通常不可逆转。尽管研究表明钙钛矿组件中的含铅量不到 0.1%^[5]并且符合欧盟的危险品管制(RoHS)安全标准,但是反对的观点认为钙钛矿材料含有的是在水中有较高溶解度的离子铅,所以容易对环境造成严重影响。因此,迫切需要开发具有全无机、非铅组分的钙钛矿太阳能电池(PSCs)。

设计非铅钙钛矿材料常见的方法之一是用同一主族的锡(Sn)替代铅(Pb),因为 Sn^{2+} 和 Pb^{2+} 具有相似的离子半径和最外层电子结构,用锡代替铅后的钙钛矿在晶体结构、容忍因子等方面无显著变化,所以能保持稳定的钙钛矿相。但是 Sn^{2+} 极易氧化为 Sn^{4+} ,从而导致锡基钙钛矿材料不稳定和性能衰减^[6]。基于此,研究人员开发了一系列非铅且不易氧化的替代材料:一方面,用氧化态为+1和+3的异价金属阳离子(B(I)和 B'(III)),以 BX_6 和 $\text{B}'\text{X}_6$ 八面体单元交替排列形成了一类结构通式为 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ 的卤化双钙钛矿材料;另一方面,用 1 个四价金属阳离子和 1 个空位点替代 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} ,形成另一类结构通式为 $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ (其中 $\text{B(IV)}=\text{Sn}^{4+}$, Ti^{4+}) 的空位有序型卤化双钙钛矿材料,以上 2 类材料被统一称为卤化双钙钛矿^[7]。近年来,行业内已经发展了一系列具有优异的光电特性和稳定性的全无机卤化双钙钛矿(A 位元素为碱金属离子),如 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 、 $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$ 、 $\text{Cs}_2\text{SbAgCl}_6$ 及空位有序的 Cs_2SnI_6 等,在光电领域中备受瞩目^[8-9];同时,研究人员通过理论计算对 $\text{Rb}_2\text{AgInCl}_6$ 、 Rb_2SnI_6 、 Rb_2PtI_6 和 K_2PtCl_6 等非 Cs 基的全无机卤化双钙钛矿材料进行了电子结构和晶体结构稳定性的探索^[10-11]。其中: Cs_2SnI_6 双钙钛矿是直接带隙半导体材料,所报道的光学带隙宽度为 1.26~1.62 eV,是目前发现的稳定的锡基钙钛矿材料^[12-13]。目前,上述非铅卤化物双钙钛矿材料的发展受到光电领域的持续关注,虽然业内对双钙钛矿材料设计、结构调控、薄膜制备以及光电器件应用等方面做出了持续深入地探索,但是关于卤化物双钙钛矿材料的理化性质、制备方法、器件应用的优势与存在的问题仍然缺乏系统深入的分析,不利于该系列材料的拓展与实际应用。

本综述论文聚焦全无机卤化物双钙钛矿材料的晶体结构与光电性质,对 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ 和 $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ 两类全无机卤化物双钙钛矿材料进行了深入分析,对比了气相沉积与溶液法制备双钙钛矿薄膜的优劣,阐述了气相沉积法制备均一且致密的全无机卤化双钙钛矿薄膜的独特优势;总结了全无机卤化双钙钛矿在太阳能电池、光电探测器、发光器件上的应用,并且对其光电性能与稳定性进行了探讨,为该体系材料的进一步基础研究与实际应用提供了前沿参考。

1 结构和光电特性

全无机卤化双钙钛矿从结构上主要分为 2 种类型,一类为一价(B)和三价(B')金属阳离子对 2 个二价 B 位离子(如 Pb^{2+})进行异价元素取代而形成的 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$,另一类为 1 个四价(B(IV))金属阳离子和空位位置取代 2 个 B 位离子以形成电荷中性的 $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ 。因晶体结构不同,两类卤化双钙钛矿材料的光电特性存在差异。值得注意的是,卤化双钙钛矿 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ 与传统三维固溶体钙钛矿 $\text{AB(II)}_{0.5}\text{B(II)'}_{0.5}\text{X}_3$ 的本质区别为晶体结构的周期性差异。其中,根据 Ji 等的报道, $\text{AB(II)}_{0.5}\text{B(II)'}_{0.5}\text{X}_3$ 钙钛矿固溶体可以通过 Jahn-Teller 变形向 $\text{A}_2\text{B(II)B(II)'}\text{X}_6$ 双钙钛矿结构进行转变^[14],此时 2 种二价元素依旧是有序占位。而当 2 种 B 位元素之一出现空位无序情况时,则会存在 $\text{A}_2\text{B(II)}_{0.5}\text{B(II)'}\text{X}_5$ 型非异价双钙钛矿^[15-16];当 2 种 B 位元素同时为无序占位,晶体结构则回归于 $\text{AB(II)}_{0.5}\text{B(II)'}_{0.5}\text{X}_3$ 固溶体钙钛矿。以下对 A 位阳离子为 Cs^+ 的全无机卤化双钙钛矿 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ 和 $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ 的晶体结构和光电特性进行介绍。

1.1 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ 型全无机卤化双钙钛矿

$\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ 型全无机卤化双钙钛矿是由 $[\text{B(I)X}_6]$ 和 $[\text{B(III)X}_6]$ 八面体交替排列形成的,在立方体八面体腔的中心与 A 离子共享角(如图 1a),因此与 ABX_3 型钙钛矿一样具备完整的三维结构。理论上,存在大量的金属阳离子可以替代 Pb 元素(如图 1b),然而晶体结构及晶相稳定性限制了可替代的元素,其中 Goldschmidt 容忍因子 t [式(1)]和八面体因子 μ [式(2)]是寻找替代元素的关键。Goldschmidt 容忍因子 t ^[20]和八面体因子 μ 的表达式如下:

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

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

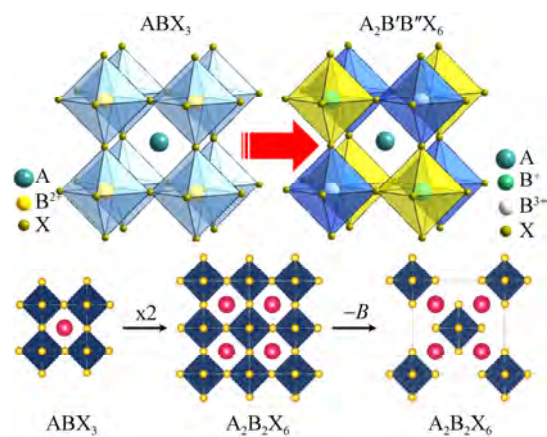
式中: r_A 、 r_B 、 r_X 分别表示对应离子的半径。

对于理想的三维钙钛矿情况, t 值应接近 1.0, 在此情况下化合物可以保持稳定的钙钛矿结构。为了形成稳定的钙钛矿结构, 这 2 个因素通常处于 $0.8 < t < 1.0$ 和 $0.4 < \mu < 0.9$ 范围内^[21]。当 t 值较小时, 钙钛矿结构可能转变为对称性较低的四方相或正交相; 较大的 t 值也会使钙钛矿晶体结构从三维结构扭曲为低维结构^[22]。

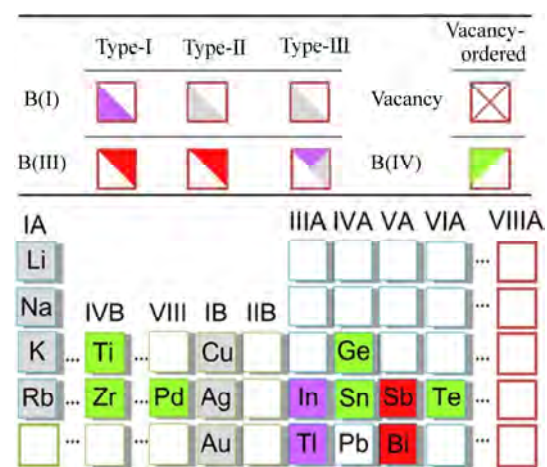
通过密度泛函理论计算, 可以从理论层面预测卤化双钙钛矿的结构稳定性。Zhao 等^[23]通过理论计算探索了 64 种 $A_2BB'X_6$ 卤化双钙钛矿材料, 其中 A 为 Cs^+ , B 为 IA 族(Na^+ , K^+ , Rb^+), IB 族(Cu^+ , Ag^+ , Au^+)或 IIIA 族(In^+ , Tl^+)的单价阳离子; B' 为三价阳离子(Bi^{3+}/Sb^{3+}), X 为卤素阴离子(Cl^- , Br^- , I^-), 其中 11 种材料具有相稳定性良好、光学带隙小、载流子有效质量小和激子结合能低等优点, 有望替代同为全无机组分的 $CsPbI_3$ 钙钛矿。作为直接带隙半导体材料, $Cs_2InSbCl_6$ 和 $Cs_2InBiCl_6$ 的光学带隙值分别为 1.02 eV 和 0.91 eV, 被预测是极具潜力的太阳能电池吸光材料^[24]。

从结构角度进行分析, 卤化双钙钛矿材料的电子结构和带隙等性质主要由钙钛矿晶格所决定(表 1)。如 $Cs_2AgBiBr_6$ 的价带顶电子结构主要来源于 Ag 4d 和 Br 4p 轨道的反键态, 比 Bi 6s 和 Br 6p 轨道的耦合作用更强。同时, 导带底电子结构主要由 Bi 6p 轨道和 Ag 5s 轨道以及 Br 4p 轨道组成(如图 2)^[37], 该电子结构特性对优化全无机卤化双钙钛

矿的材料性质起到了指导作用^[36]。



(a) Crystal structures of two types of halide double perovskites



(b) B-site elements for comprising halide double perovskites

图 1 2 种卤化双钙钛矿的晶体结构和 B 位组成元素^[17-19]
Fig. 1 Crystal structures and B-site elements compatible for the two types of halide double perovskites^[17-19]

表 1 $A_2BB'X_6$ 型全无机卤化双钙钛矿的带隙和应用
Table 1 Band gap and application of $A_2BB'X_6$ all-inorganic double perovskites

Material	Bandgap/eV	Form	Application	References
$Cs_2AgBiCl_6$	2.62–2.77	SC, NC	Solar cell, Photodetector	[25–27]
$Cs_2AgBiBr_6$	1.95–2.19	SC, Powder, NC	Solar cell, Photodetector, LED	[25, 27–28]
Cs_2AgBiI_6	1.77	NC	—	[28]
$Cs_2AgInCl_6$	3.23	SC, NC	Photodetector, LED	[29–30]
$Cs_2AgInBr_6$	1.5	Calculation	—	[30]
$Cs_2AgSbCl_6$	2.60	SC	Solar cell, photodetector	[31]
$Cs_2AgSbBr_6$	1.64	SC	Solar cell	[32]
Cs_2AgSbI_6	1.68	Calculation	—	[23]
$Cs_2NaBiCl_6$	3.73	Powder	Solar cell, Photodetector	[33]
$Cs_2NaBiBr_6$	3.07	Calculation	—	[33]
Cs_2NaBiI_6	1.66	Powder	Solar cell	[34]
$Cs_2AgTlCl_6$	2.00	Powder	—	[35]
$Cs_2AgTlBr_6$	0.95	SC, Powder	Solar cell	[36]

SC—Single crystal; NC—Nanocrystal.

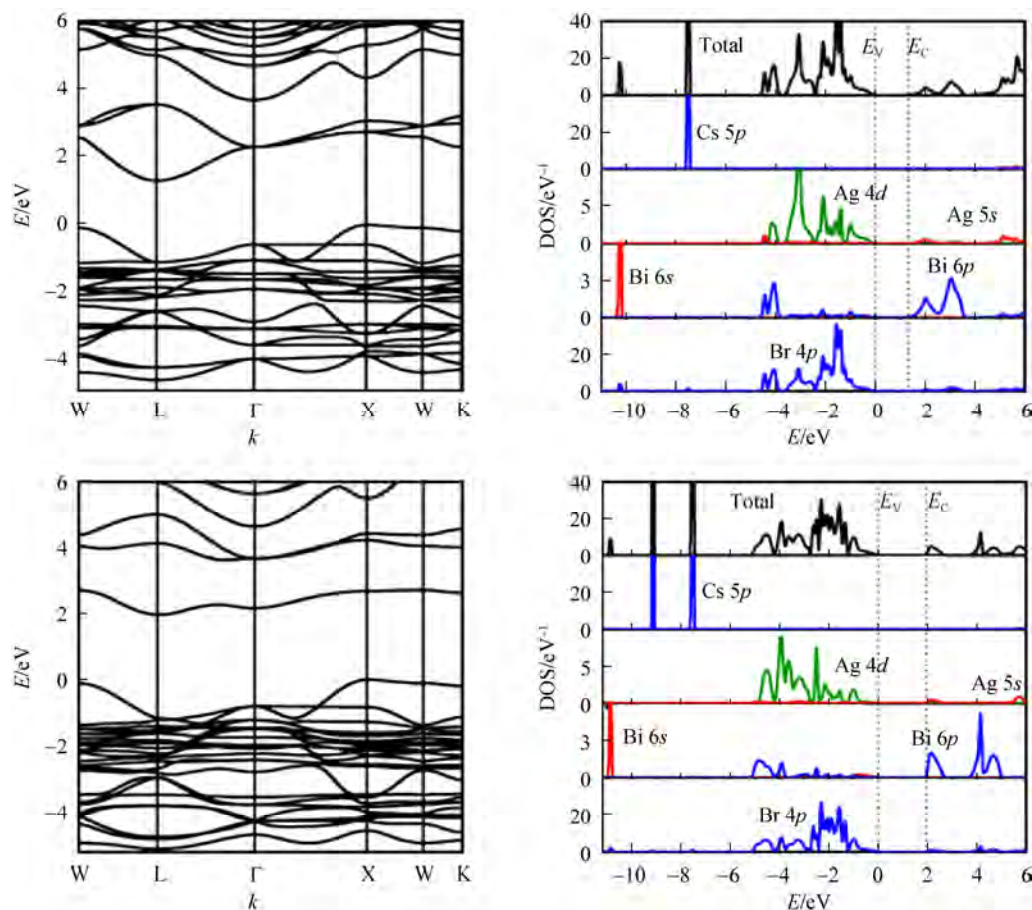


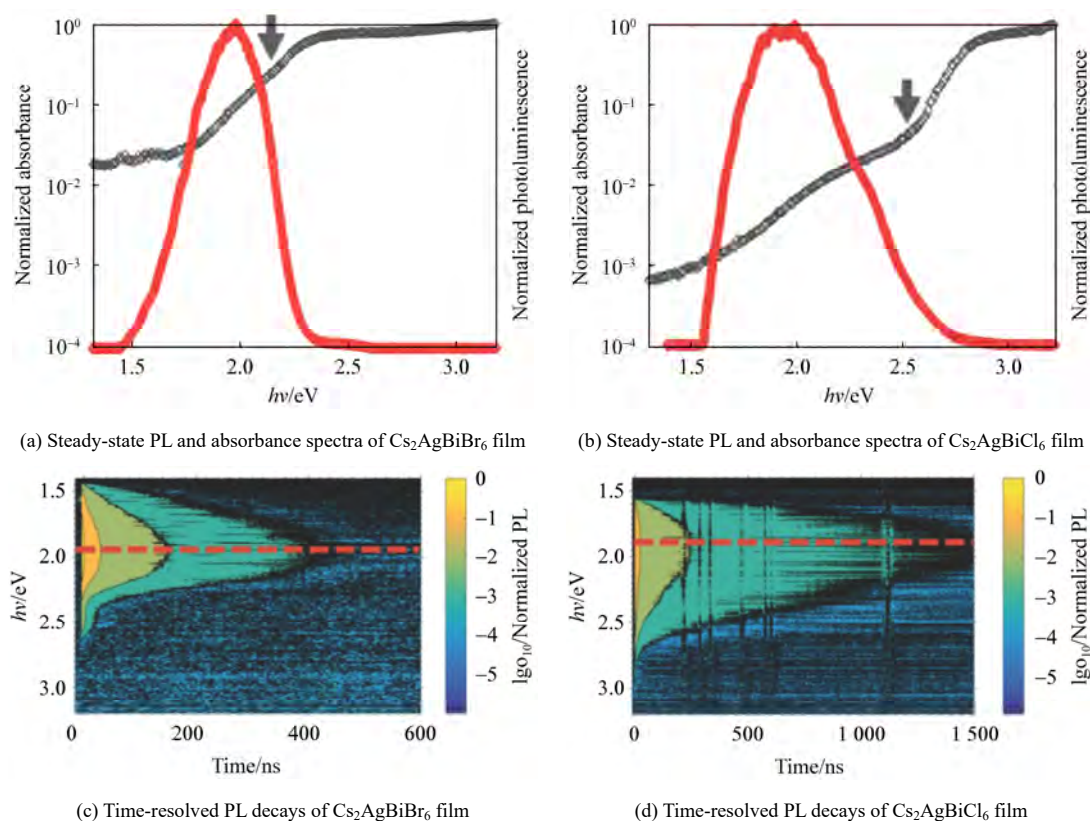
图2 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的电子结构、总态密度和投射态密度(DOSs)。采用PBE非SOC法计算得出的电子结构和态密度图(上图); 采用HSE+SOC法计算得出的电子结构和态密度图(下图)^[37]

Fig. 2 Electronic structures and total/projected densities of states (DOSs) of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ as calculated by the PBE+nonSOC (upper panel) and HSE+SOC (lower panel) methods^[37]

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 及其衍生物是 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ 型全无机卤化双钙钛矿的代表, 也是目前全无机卤化双钙钛矿中研究和应用最多的一类材料。由于 Ag 和 Bi 原子轨道在带边的杂化位于不同的动量位置, 导致 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 具有间接带隙特征^[38]。这就是 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 虽然拥有较长的载流子寿命, 但是其所制备的太阳能电池 PCE 仍然较低的原因。有研究者认为, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 在太阳能电池中的效率提升瓶颈主要源于它的间接带隙特征和薄膜的非均匀性^[39]。但通过卤素离子替代不能改变该类半导体材料的直接或间接带隙性质, 如 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 仍然是间接带隙材料^[40]。不同的是, 替代 B 位金属离子可以让卤化双钙钛矿材料从间接带隙变为直接带隙, 如使用 Tl^{3+} 取代 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 中的 Bi^{3+} 时, 可以让该间接带隙材料转变成具有直接带隙的 $\text{Cs}_2\text{AgTlBr}_6$, 同时使得禁带宽度降低约 1 eV^[36]。由此可见, 通过对 B 位元素的替换, 卤化双钙钛矿材料在电子和光学性质上展现出了较大的可调性。然而, 尽管

Ti^{3+} 可以有效调控 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的带结构特性, Tl 的毒性对卤化物双钙钛矿的研究和应用却构成了不利影响, 因此需要在组分调控上进一步探索更合适的替代元素。

在光电性质研究上, Hoyer 等^[41]发现: $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 作为光学带隙在 2.0~2.5 eV 的卤化双钙钛矿材料(如图 3a), 均拥有较慢的载流子复合速率。2 种双钙钛矿材料在光激发条件下均可以达到 >100 ns 的荧光寿命(如图 3b), 与 Slavney 等此前研究获得的 >600 ns 结果具有可比性^[42]。较长的载流子寿命表明了该类双钙钛矿材料具有较强的缺陷容忍特性。尽管如此, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 双钙钛矿薄膜具有较大的 Urbach 能量无序度和明显的纳秒尺度内的初始荧光强度衰减^[43], 说明 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ 型材料的禁带内陷态密度和表面载流子复合仍是限制其光电性能的重要因素, 并且亟需在光电器件制备中钝化或消除薄膜缺陷。

图 3 卤化双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 的稳态光致发光与瞬态荧光衰减性质^[41]Fig. 3 Steady-state PL and transient PL decay properties of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ ^[41]

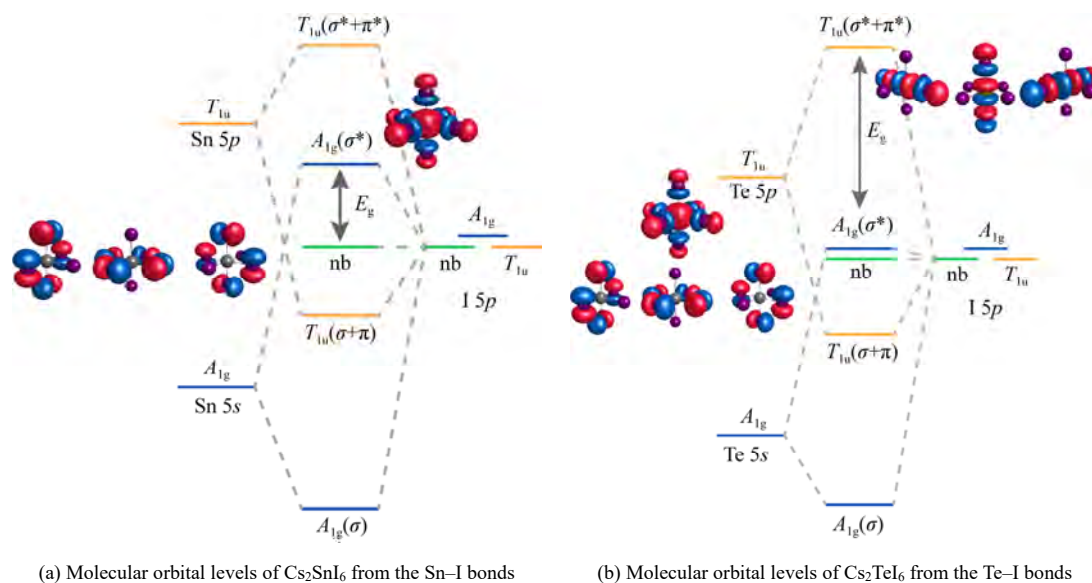
1.2 $\text{A}_2\text{B}(\text{IV})\text{X}_6$ 空位有序型全无机卤化双钙钛矿

不同于具备完整三维结构的 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ 型全无机卤化双钙钛矿, 空位有序型卤化双钙钛矿以 1 个四价金属阳离子和 1 个空位(化学式为 $\text{A}_2\text{B}(\text{IV})\text{X}_6$)交替排布的形式取代 ABX_3 中的 2 个 B^{2+} 以形成晶体结构(如图 1a), 又被称为容错半导体^[44]。因为 $[\text{BX}_6]$ 八面体结构是空间孤立的, $\text{A}_2\text{B}(\text{IV})\text{X}_6$ 空位有序型卤化物双钙钛矿本质上是具有准零维结构的晶体。由于空位点对带边没有贡献, 因此 $\text{A}_2\text{B}(\text{IV})\text{X}_6$ 的电子云分布范围比三维结构明显要小^[19]。然而, 和 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ 型卤化双钙钛矿一样, Goldschmidt 容忍因子(t)和八面体因子(μ)同样适用于 $\text{A}_2\text{B}(\text{IV})\text{X}_6$ 空位有序型双钙钛矿^[45], 以评估材料相稳定性和预测材料结构。

空位有序型卤化双钙钛矿的带隙大小、直接带隙或间接带隙性质由 B 位阳离子与卤化物八面体的配位作用决定。当具有约 1.3 eV 的直接带隙 Cs_2SnI_6 ^[12,44] 在 B 位用碲(Te)取代 Sn 时, 可得到 1.59 eV 间接带隙的 Cs_2TeI_6 ^[18,46], 二者的分子轨道如图 4 所示(该结果用 GAMESS 计算 $[\text{SnI}_6]$ 和 $[\text{TeI}_6]$ 八面体的最高占据态和最低未占据态的轨道表示)。Maughan 等^[47]的工作表明空位有序型卤化双

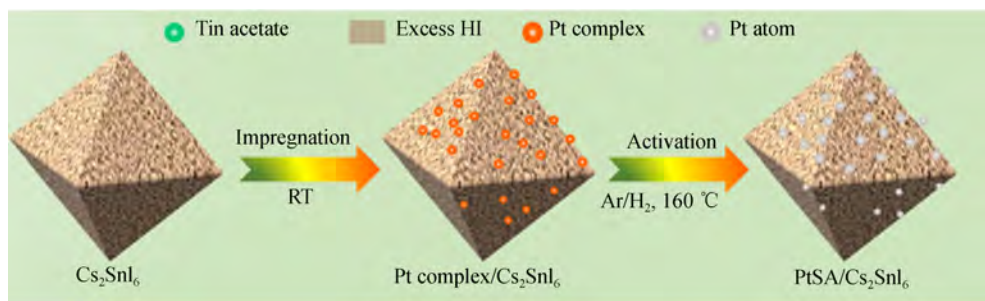
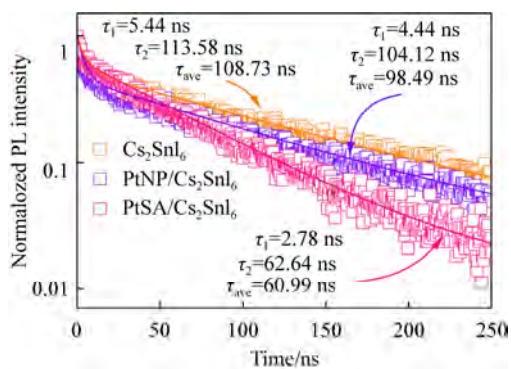
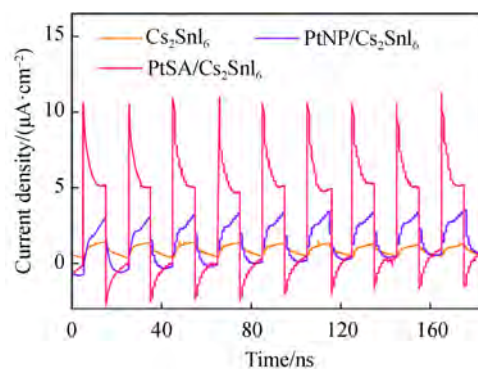
钙钛矿材料中的极化子特性和电荷传输行为可以通过八面体倾斜变形、选择合适的 A 位阳离子以及调整钙钛矿结构容忍因子进行调节。此外, 一些缺陷研究表明, $\text{A}_2\text{B}(\text{IV})\text{X}_6$ 化合物缺陷容忍性较差, 即一些显性缺陷在带隙中表现出深能级状态, 这主要是因为 $[\text{BX}_6]$ 八面体存在着强共价键的原因^[48]。与三维结构的 ABX_3 ($\text{B} = \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$) 卤化物钙钛矿相比, 这些电子、光学和缺陷性质均表明空位有序型卤化双钙钛矿 $\text{A}_2\text{B}(\text{IV})\text{X}_6$ 在太阳能电池应用中不具备优势^[46]。

Cs_2SnI_6 是空位有序型卤化双钙钛矿的典型代表。由于 Sn^{4+} 具有稳定的电子性质, Cs_2SnI_6 在室温下具备良好的空气稳定性, 并且不存在 Sn^{2+} 氧化的问题。与此同时, Cs_2SnI_6 材料具有 1.26~1.62 eV 的禁带宽度以及高吸收系数等优点^[12], 表明其 Shockley-Queisser(S-Q)极限效率可以达到 30%~33%, 理论预测了它是一种合适的非铅 PSCs 光吸收材料; 而对于 Cs_2TiI_6 和 Cs_2SnCl_6 双钙钛矿材料, 虽然也都是直接带隙半导体材料, 然而其禁带宽度大(分别为 1.8 eV 和 3.9 eV), 光吸收范围窄, 因而不利于成为良好太阳能电池吸光材料^[44, 49-50]。

图4 基于理论计算的 Cs_2SnI_6 和 Cs_2TeI_6 分子轨道结构^[18]Fig. 4 Theoretically calculated molecular orbitals diagrams of Cs_2SnI_6 and Cs_2TeI_6 ^[18]

前期研究结果发现^[51], Cs_2SnI_6 双钙钛矿可以与铂(Pt)复合形成光催化剂材料。通过将 Pt 复合物附着于 Cs_2SnI_6 晶体表面并通过氩/氢气氛围激活, 可以实现 Pt 纳米颗粒或单原子在 Cs_2SnI_6 表面的均匀锚定(见图 5a)。稳态荧光与瞬态荧光衰减曲线表明, 随着 Pt 纳米颗粒尺寸的缩小, 在 Cs_2SnI_6 中产

生的光生载流子呈现出更有效的输运和转移, 因此在光电流响应和催化产氢反应中呈现出增强的性能(见图 5b)。与 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ 型双钙钛矿类似, 该光催化性能乃是得益于材料较长的基础载流子寿命, 表明了卤化物双钙钛矿材料优异的载流子特性可在不同的光物理过程中得到利用。

(a) Synthetic process of Cs_2SnI_6 anchored with Pt nanoparticles for photocatalyst(b) Time-resolved PL spectra of Cs_2SnI_6 -based photocatalysts(c) Time-resolved photocurrent response spectra of Cs_2SnI_6 -based photocatalysts图5 Cs_2SnI_6 卤化双钙钛矿的光电性质与 Pt 复合光催化性质^[51]Fig. 5 Photoelectric and photocatalytic properties of Cs_2SnI_6 and the Pt-anchored double perovskite composites^[51]

综上所述,全无机卤化双钙钛矿的光电特性由其晶体结构所决定。其中, $A_2BB'X_6$ 型全无机卤化双钙钛矿由于丰富的 B 位阳离子选择性使它们能够表现出不同的电子结构和光电特性,如 B 位阳离子可以调控材料带隙性质(直接或间接型、带隙大小等)。选择合适的 B 位阳离子可以获得具有优异光电特性的材料,如 $Cs_2AgBiBr_6$ 薄膜的载流子寿命可以长达 $1\ \mu s^{[41]}$;而 $A_2B(IV)X_6$ 型卤化双钙钛矿因空位与 B 位阳离子的间隔排布,导致其缺乏完整的三维结构,使得其表现出较短的载流子寿命和难以高质量连续成膜的特点。

2 制备方法

全无机卤化双钙钛矿薄膜的均匀制备是领域中的一个长期难题:一方面无机材料难以在常用有机溶剂中很好的溶解;另一方面多重无机钙钛矿前驱体组分的溶解度差异大,导致薄膜成核过程中过饱和和时间窗口不同,从而导致薄膜形核与生长中的组分偏析,严重影响了卤化双钙钛矿薄膜的微观形貌

与结晶质量。目前全无机卤化双钙钛矿的合成方法一般分为:1) 热注射法;2) 反溶剂辅助结晶法;3) 溶液旋涂法;4) 真空气相沉积法。前两者主要用于制备卤化双钙钛矿粉末和纳米晶,后两者主要用于制备卤化双钙钛矿薄膜。

热注射法具有制备设备简单、反应过程易控制、反应条件温和及晶体生长速度快等优点。但是通过热注射法合成全无机卤化双钙钛矿需要对前驱体、配体比、反应时间和温度进行严格的化学计量工程,才能得到无杂质的产物。McClure 等^[25]从固相和溶液 2 种途径合成了全无机卤化双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 和 $Cs_2AgBiCl_6$ 。然而在报道的卤化双钙钛矿中观察到了杂质的存在。因此,为进一步制备高结晶度和高质量的卤化双钙钛矿材料,研究人员开展了许多研究。Creutz 等^[28]将三甲基卤化硅迅速注射到溶有醋酸银、醋酸铋、油酸铯、油胺和油酸的十八烯热溶液中合成了 Cs_2AgBiX_6 的胶体纳米晶体。Wang 等^[52]采用热注射法,用不含磷化氢、廉价且无毒的锡基前驱体合成了 Cs_2SnI_6 (如图 6a)。

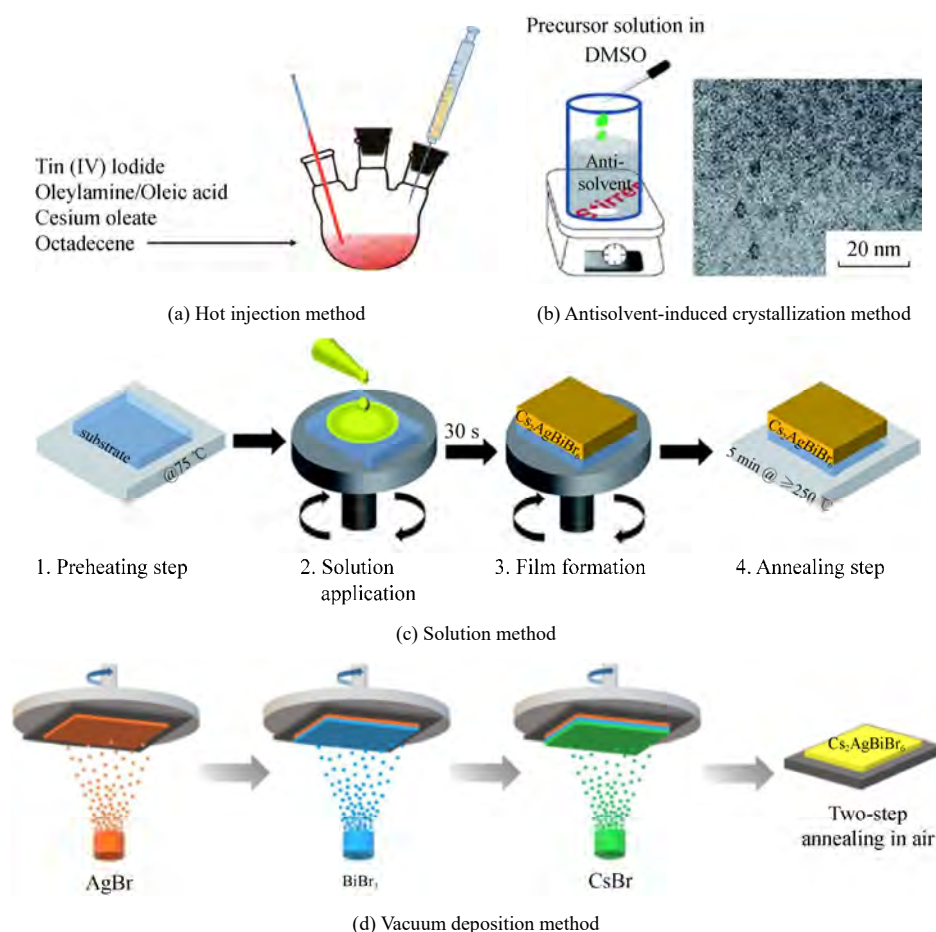


图 6 全无机卤化双钙钛矿的制备方法^[52-54, 59-60]

Fig. 6 Preparation methods of all-inorganic halide double perovskites^[52-54, 59-60]

Zhou 等^[29]以 HCl 为溶剂, 分别用相应的氯化物前驱体(CsCl 、 AgCl 和 InCl_3)以 2:1:1 的比例, 通过热注射法成功合成了 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 。同时实验结果表明反应时间越长, 晶体尺寸越大。

反溶剂辅助结晶法是制备尺寸可调的钙钛矿晶体的有效策略之一, 目前广泛应用于卤化铅钙钛矿材料的制备。反溶剂的滴入使溶液达到过饱和状态, 从而促使结晶。利用此方法研究人员获得了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 纳米晶。Ravi 等^[53–54]将卤化物前驱体在二甲基亚砜(DMSO)中溶解(如图 6b), 通过加入一种反溶剂, 如异丙醇, 而后在剧烈搅拌下产生纳米晶, 最终通过离心分离得到晶体。与以往的方法相比, 此方法得到了准球形纳米晶体。此类纳米晶的成功合成显示了全无机卤化双钙钛矿在纳米线激光器和纳米光子器件上的潜在应用前景。

溶液旋涂法是在钙钛矿基光电器件制备中, 薄膜的物理形状, 包括表面缺陷、平整性和均一性, 是决定光电器件性能的重要因素。常规卤化铅钙钛矿良好的溶液溶解度和较低的形成温度使得其容易通过溶液法制备出高质量薄膜。而与卤化铅钙钛矿相比, 全无机卤化双钙钛矿具有较高的形成温度和

较低的前驱体溶解度^[55]。尽管领域内前期工作^[56]通过溶液制备法可以实现形貌平整和结晶度良好的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿薄膜, 但由于前驱体较小的溶解特性, 导致所制备薄膜的厚度较低。据报道, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 在 DMSO 中溶解度很小, 约 0.1 mol/L ^[57], 而 $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$ 在二甲基甲酰胺(DMF)中的最高溶解度仅为 1 mg/mL ^[58]。此外, 全无机卤化双钙钛矿材料在自旋涂层时表现出较快的结晶速度, 导致制备的薄膜形貌差, 产生大量针孔, 使得薄膜表面非常粗糙。卤化双钙钛矿材料在常用的有机溶剂中溶解性低和结晶速度过快导致了较差的薄膜质量, 进而使得光电器件性能较差。制备卤化双钙钛矿薄膜的一般方法是先制备 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶, 然后在有机溶剂如 DMF 或 DMSO 中再溶解^[55]。相比之下, Greul 等^[59]直接将 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的卤化物前驱体溶解在温度为 75°C 的 DMSO 中, 然后将溶液旋转涂覆到预热的基片上, 随后退火以获得卤化双钙钛矿薄膜(如图 6c)。尽管采用卤化双钙钛矿单晶作为前驱体或利用特殊溶液处理技术可以获得卤化双钙钛矿薄膜, 传统溶液法仍然难以制备高质量的卤化双钙钛矿薄膜(如图 7a)。

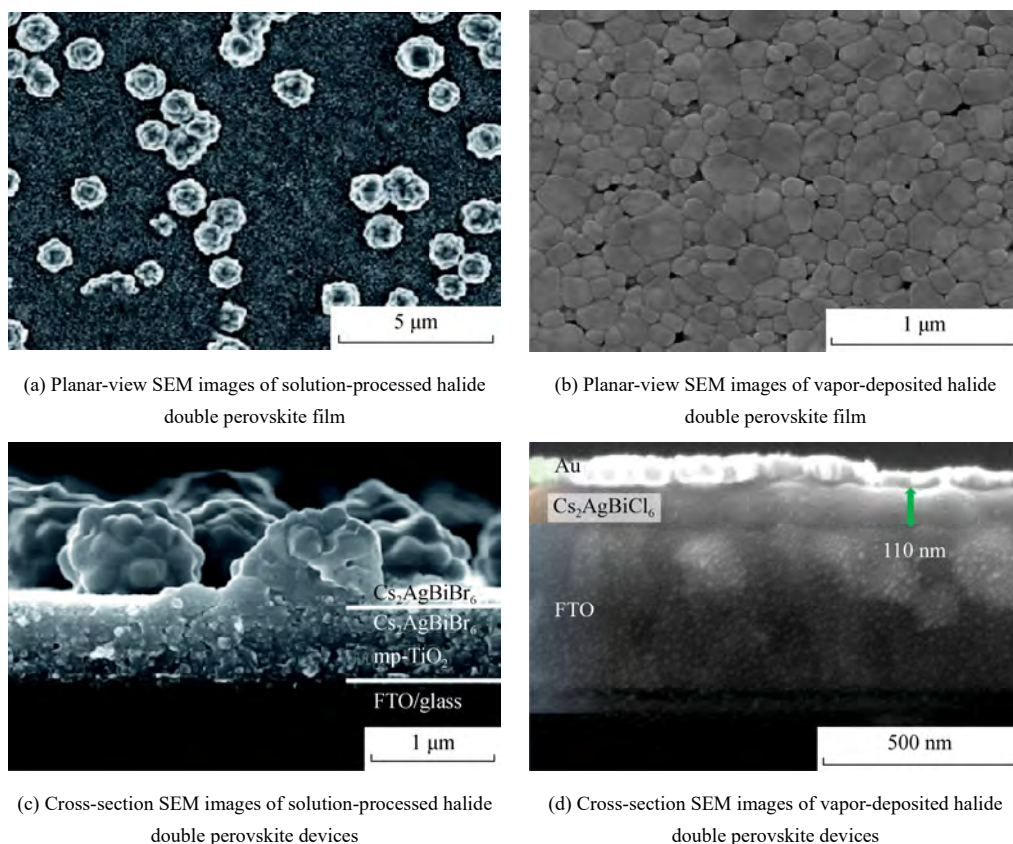


图 7 溶液法与真空气相沉积制备的卤化双钙钛矿薄膜形貌对比^[59, 61]

Fig. 7 Morphological comparison between solution-synthesized and vapor-deposited halide double perovskite films^[59, 61]

为了解决溶液旋涂法制备薄膜的不均一问题, 研究人员进而采用了真空气相沉积技术来制备全无机卤化双钙钛矿薄膜。王铭等^[60]通过连续气相沉积法制备了高质量的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜(如图 6d)。在此过程中, 热退火驱动扩散反应导致卤化双钙钛矿相的形成。最终, 相比溶液旋涂法, 真空气相沉积制备的薄膜具有晶相纯度高、晶粒尺寸大、表面平整且均一等特点(如图 7b)。虽然真空气相沉积法相较于其他方法所需设备相对昂贵, 但是其可以克服双钙钛矿前驱体在溶液中溶解度的限制。同时, 真空气相沉积法制备的薄膜质量较高, 并且可以精确的调控成膜厚度, 有利于产业化大规模制备。

3 在光电器件中的应用情况

全无机卤化双钙钛矿材料具有环保及诸多优异的光电特性, 使其在光电器件领域中有广阔的应用前景。 $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ 型全无机卤化双钙钛矿由于 B 位阳离子的丰富选择性使其表现出不同的电子结构和光学特性, 如 B 位阳离子调控可以有效调节半导体的带隙性质以及带隙大小, 从而可以决定该材料在不同光电器件上的应用。此外, 一些 $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ 空位有序的全无机卤化双钙钛矿由于具有直接带隙、合适的带隙范围和高吸收系数等优点也被应用于光电器件。

3.1 太阳能电池

在非铅且具备高稳定性的同时, 全无机卤化双钙钛矿材料还具备优异的光电特性。如上所述, 对于带隙为 1.26~1.62 eV 的 Cs_2SnI_6 , 其理论 S-Q 极限效率可以达到 30%~33%, 因此是一种潜在的铅基 PSCs 的替代材料。与铅基钙钛矿相比, 全无机卤化双钙钛矿太阳能电池的报道较少, 器件 PCE 至今都处于较低水平(如表 2)。目前, 发展全无机卤化双钙钛矿太阳能电池面临的主要问题有: 1) 如何制备高质量双钙钛矿薄膜; 2) 一些全无机卤化双钙钛矿缺陷特性和光电性质尚不明确。

2017 年, Greul 等^[59]将 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 应用在太阳能电池中, 使用一步溶液旋涂法制备的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池器件获得了 2.43% 的 PCE, 其 V_{OC} 超过 1 V。Ning 等^[62]制备了基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的平面异质结太阳能电池, 虽然光激发载流子的扩散长度长达 110 nm 左右, 但器件的最高 PCE 仅为 1.22%, 该器件较差的光电性能归因于从 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 中产生的光生载流子无法有效输运至电荷提取层。然而, 如图 8a 所示, 正向扫描和反向扫描的 $J-V$ 曲

线几乎没有迟滞现象。Pantaler 等^[63]也报道了无迟滞表现的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池, 其中正向与反向扫描器件 PCE 分别为 1.11% 和 1.14%。该迟滞现象的抑制归因于光生载流子的捕获和去捕获效应的消除以及离子迁移现象的抑制。同时, 使用了 spiro-OMeTAD 和 PTAA 2 种空穴传输材料的太阳能电池器件分别获得了 0.90% 和最高为 1.26% 的 PCE。

表 2 基于全无机卤化双钙钛矿的太阳能电池光电转换效率总结^[71]

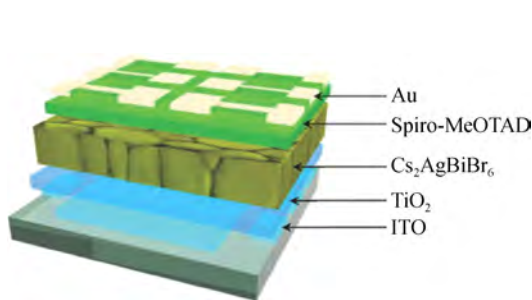
Table 2 Summary of solar cell PCEs based on all-inorganic halide double perovskites^[71]

Device structure	PCE/%
As absorbing layer	
ITO/SnO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Au	1.44
ITO/SnO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /P3HT/Au	0.86
ITO/Cu-NiO/Cs ₂ AgBiBr ₆ /C ₆₀ /BCP/Ag	2.23
ITO/TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Spiro-OMeTAD/Au	1.22
FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /PTAA/Au	1.26
FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Spiro-OMeTAD/Au	2.50
FTO/c-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /P3HT/Au	1.37
FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ NaBiI ₆ /Spiro-OMeTAD/Au	0.42
FTO/TiO ₂ /Cs ₂ TiBr ₆ /P3HT/Au	2.26
FTO/TiO ₂ /C ₆₀ /Cs ₂ TiBr ₆ /P3HT/Au	3.28
FTO/c-ZnO/m-ZnO/Cs ₂ SnI ₆ /P3HT/Ag	0.86
FTO/TiO ₂ /Cs ₂ SnI ₆ /P3HT/Ag	0.96
As hole transport layer	/
FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /dye with 3D PhC/Cs ₂ SnI ₆ /Pt/FTO	7.80
FTO/multilayered TiO ₂ /Z907 dye/Cs ₂ SnI ₆ /Pt	4.23
FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Z907 dye/Cs ₂ SnI ₃ Br ₃ /Pt	3.63
FTO/TiO ₂ /CsPbI ₂ Br/Cs ₂ SnI ₆ /carbon	14.67

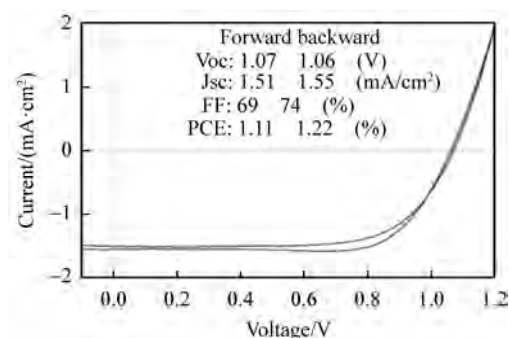
2019 年, Liu 等^[64]提出了一种带隙调控的策略来提高 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池的 PCE, 通过一种通用的溶液处理方法, 利用 Sb^{3+} 取代材料中 75% 的 Bi^{3+} 。所制备的 $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Br}_6$ 薄膜具有较高的结晶度和优异的热稳定性。与原始的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池相比, 混合阳离子器件的 V_{OC} 和 PCE 值分别增加了 64% 和 31% (如图 8b)。Zhang 等^[65]引入 Rb^+ 替代 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 基太阳能电池中 Cs^+ 阳离子的组分。 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿在长波段区域光吸收增加, 缺陷密度降低, 最终获得 PCE 为 1.52%

的太阳能电池器件。Igbari 等^[66]通过精确控制溶液制备工艺下的化学计量比，制备了具有较高结晶

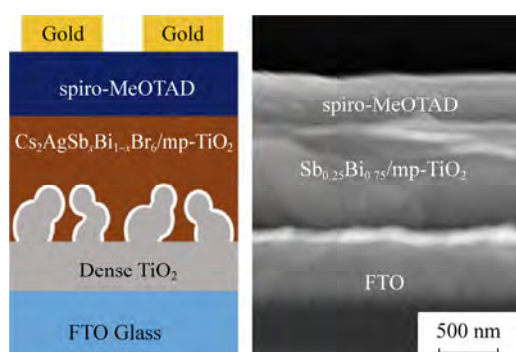
度、长载流子寿命和载流子迁移率的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜，实现了 2.51% 的太阳能电池 PCE。



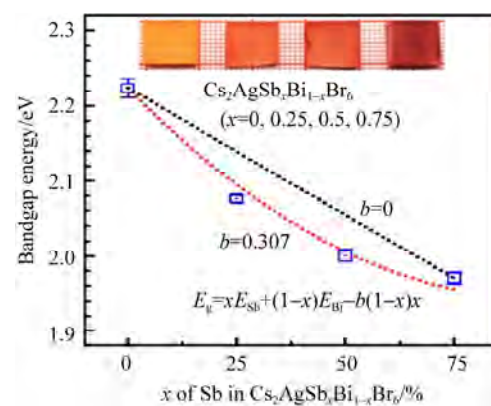
(a) Schematics of device structure of solution-processed $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ solar cells



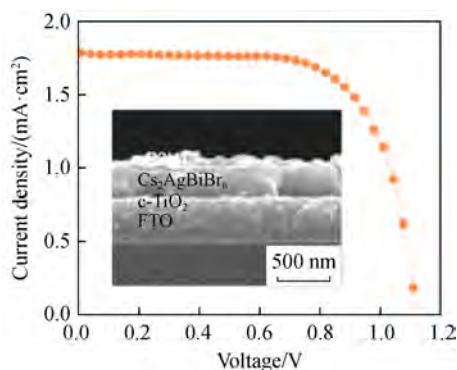
(b) Schematics of J-V curves (right) of solution-processed $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ solar cells



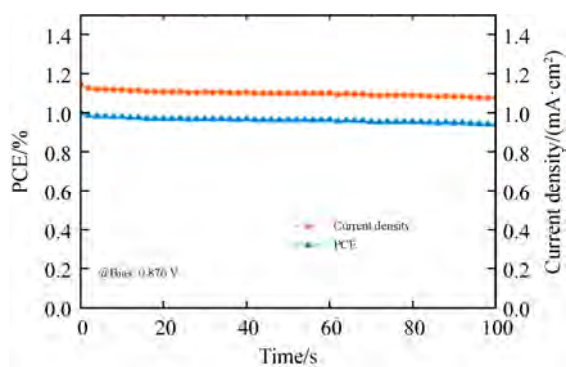
(c) Device structure of $\text{Cs}_2\text{AgSb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Br}_6$ solar cells



(d) Bandgap variation of $\text{Cs}_2\text{AgSb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Br}_6$ solar cells



(e) J-V curve and cross-section morphology of vapor-deposited $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ solar cells



(f) J-V curve and stabilized PCE/current density of vapor-deposited $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ solar cells

图 8 基于全无机卤化双钙钛矿的太阳能电池器件结构、截面形貌和光伏性能^[60, 62, 64]

Fig. 8 Device structure, cross-sectional morphology, and photovoltaic performance of perovskite solar cells based on all-inorganic halide double perovskites^[60, 62, 64]

致密的薄膜物理形貌和较少的缺陷密度是制造高性能钙钛矿太阳能电池的关键。因此，研究人员为了获得更高性能的全无机卤化双钙钛矿电池器件，对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的形貌进行了大量优化。Gao 等^[56]展示了使用反溶剂法和后退火策略制备的高质量 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜，所得的平面异质结太阳

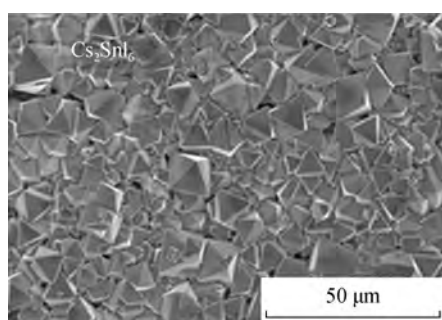
能电池 PCE 达到 2.23%，且无迟滞现象。王铭等^[60]采用连续气相沉积方法制备了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜，所得基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的平面太阳能电池的最佳 PCE 为 1.37%，在环境条件下陈化 240 h 后的器件 PCE 仍保留初始性能的 90%(如图 8c)。

除了常用的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ，许多空位有序的全无

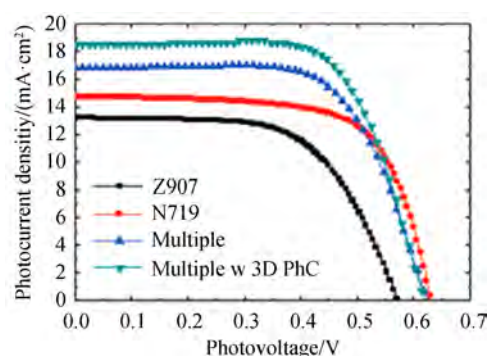
机卤化双钙钛矿也被探索应用于太阳能电池器件。Qiu 等^[67]率先使用带隙为 1.48 eV 的 Cs_2SnI_6 作为介孔钙钛矿太阳能电池的吸收层, 器件的 PCE 达到 1% 左右。Lee 等^[68]在使用 $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ 混合卤化物体系作为吸光层后获得了 PCE 为 2.03% 的器件。Chen 等^[69]将低温蒸汽法制备的 Cs_2TiBr_6 薄膜引入到平面异质结太阳能电池中, 并表现出了 3.3% 的 PCE 和优异的环境稳定性。

同时, Cs_2SnI_6 因其优异的空穴传输能力和合适的能带结构还被应用于太阳能电池体系中的空穴传输层。Lee 等^[12]在 2014 年发现 Sn^{2+} 掺杂的 Cs_2SnI_6 双钙钛矿表现出 p 型导电性质, 其空穴迁移率为 $42 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 载流子浓度约为 10^{14} cm^{-3} 。如图 9a 所示, 将 Cs_2SnI_6 应用于染料敏化电池中作

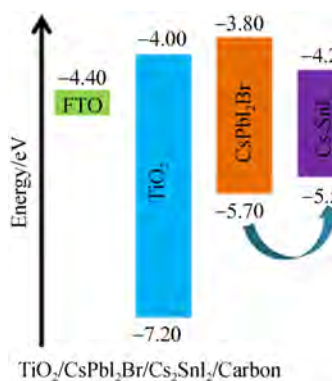
为空穴传输层材料(HTM)后, 所得 Z907 染料敏化器件的 PCE 为 4.7%, 而基于卟啉混合染料的器件 PCE 为 7.8%。Zhang 等^[70]研究发现 Cs_2SnI_6 合适的价带最大位置(-5.55 eV)在 $\text{CsPbI}_2\text{Br}/\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{carbon}$ 中可构成梯度能级排列, 能够有效加速钙钛矿到电极的空穴提取, 同时减少界面处的非辐射复合损失, 在 CsPbI_2Br 钙钛矿薄膜和碳电极之间引入 Cs_2SnI_6 纳米晶作为空穴传输材料(HTM)后, 所得电池器件的 PCE 从 13.16% 提高到 14.67% (如图 9b)。 Cs_2SnI_6 由于优异的光电特性被应用于太阳能电池体系中的空穴传输层, 但目前 Cs_2SnI_6 的电学性质如 p/n 特性有着不同结论的报道, 尚需对 Cs_2SnI_6 的基本性质开展进一步研究。



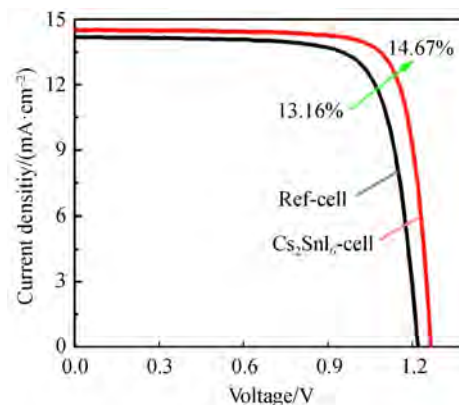
(a) Grain morphology of DSSCs based on Cs_2SnI_6 HTMs



(b) J-V curves of DSSCs based on Cs_2SnI_6 HTMs



(c) Energy band structures of PSCs with and without Cs_2SnI_6 HTMs



(d) J-V curves of PSCs with and without Cs_2SnI_6 HTMs

图 9 基于 Cs_2SnI_6 空穴传输材料的太阳能电池性能^[12,70]

Fig. 9 Performance of solar cells based on Cs_2SnI_6 HTMs^[12,70]

3.2 光电探测器

全无机卤化双钙钛矿材料拥有长载流子扩散距离、高载流子迁移率和高电阻率, 可应用在暗电流较小的半导体光电探测器中。Lei 等^[72]采用一步旋涂法制备了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜光电探测器, 该器件表现出优异的性能, 具有高响应率(7.01 A/W)、高

探测率(应为 10^{11} J)、2146% 的外量子效率以及优异的运作稳定性(如图 10a)。Yang 等^[73]还利用优化后的溶液工艺制备了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 光电探测器。优化后的器件具有响应快(17 ns)和检测率高($3.29 \times 10^{12} \text{ J}$)等特点。此外, 该器件在 150°C 老化 2 300 h 后仍保持其初始光响应率的 94%。王铭等^[61]通过真空气相

沉积法制备了高质量的 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 双钙钛矿薄膜，基于二极管结构构筑了自供电的 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 紫外线光电探测器(如图 10b)。该探测器具有以 370 nm 为

中心的高紫外光选择性，响应峰宽度为 67 nm，低暗电流密度约为 10^{-7} mA/cm^2 ，高探测率约为 10^{12} J 以及良好的环境和辐照稳定性。

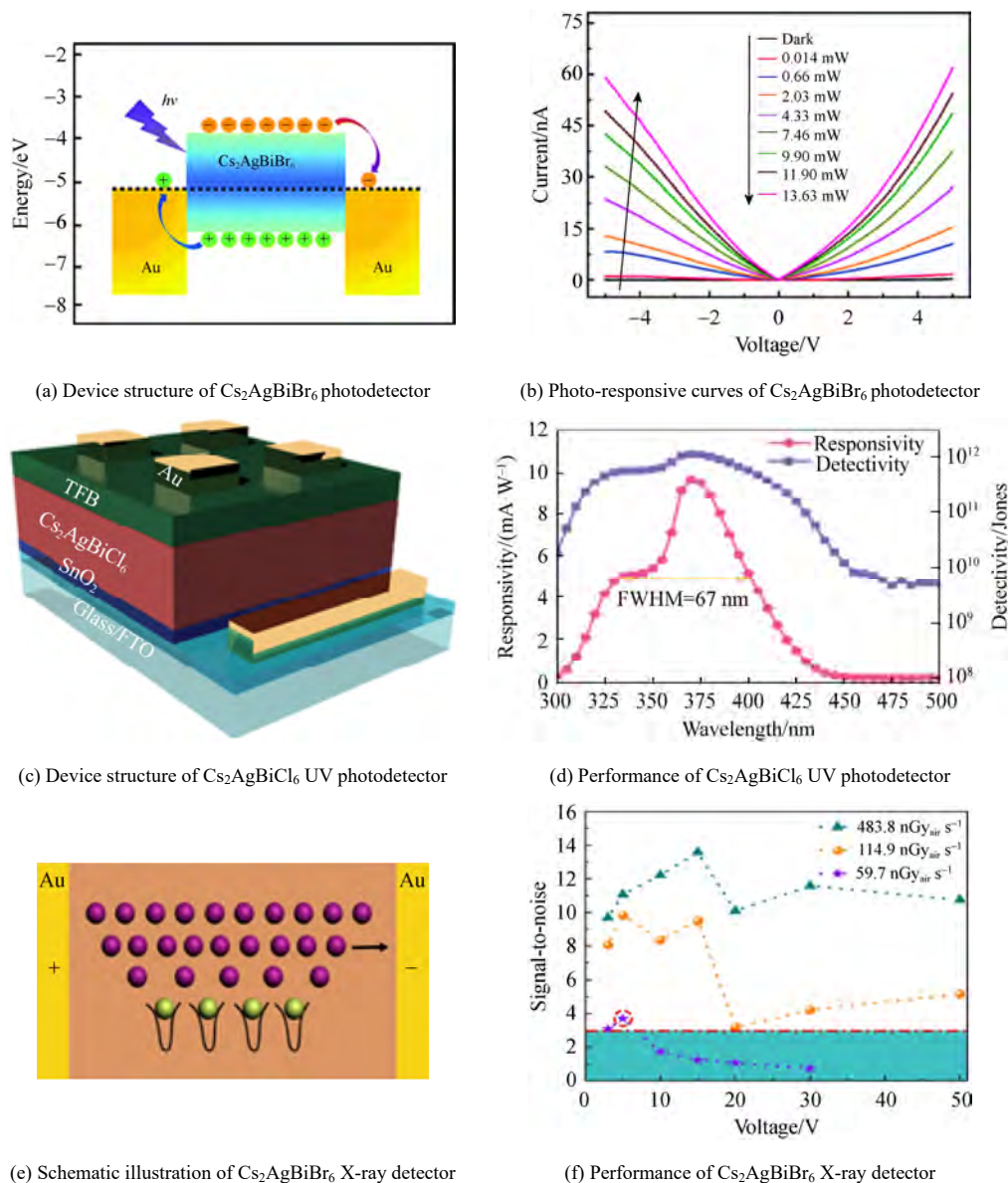


图 10 基于全无机卤化双钙钛矿材料的紫外光与 X 射线探测器^[61,72,74]

Fig. 10 UV and X-ray photodetectors based on all-inorganic halide double perovskite materials^[61,72,74]

全无机卤化双钙钛矿材料由于拥有原子序数较高的 Cs、Bi 等元素，其对 X 射线具有较大的吸收截面，因此可以很好地应用于高性能 X 射线探测。并且，全无机卤化双钙钛矿材料具有高 X 射线衰减系数、高缺陷容忍度、大迁移率和寿命乘积($\mu\tau$)及高电阻率等优良特性，是 X 射线探测器的理想候选。X 射线光电探测器的挑战之一是离子迁移带来的大噪声和高暗态电流等问题，这限制了探测和成像性能的提升。Pan 等^[74]展示了一种通过热退火和表面

处理消除离子迁移的方法。通过消除阳离子($\text{Ag}^+/\text{Bi}^{3+}$)的原子无序性(反位、间隙、空位缺陷)，降低了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶的表面缺陷密度，增强了载流子输运特性。该优化器件采用简单的金属/全无机卤化双钙钛矿/金属肖特基式器件结构，灵敏度为 $105 \mu\text{C}/(\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{cm}^2)$ ，检出限为 $59.7 \text{ nGy}_{\text{air}}/\text{s}$ (如图 10c)，在 X 射线检测中表现出了较好的应用价值。Li 等^[75]利用 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 与聚合物基质的复合薄膜作为活性层，实现了 X 射线探测器的制备。含

有羟基官能团的聚合物极大地提高了复合膜的均一性, 并通过简单的滴铸工艺可获得高致密度的大面积薄膜。基于复合薄膜的 X 射线探测器的灵敏度为 $40 \mu\text{C}/(\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{cm}^2)$ 。更重要的是, 这类探测器可以在复合薄膜中承受 5% 的拉伸/压缩应变而不遭受性能损失。不仅如此, Tailor 等通过利用卤化双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 单晶, 实现了具有自供电、高 $\mu\tau$ 值 ($5.36 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$)、高灵敏度 ($325.78 \mu\text{C}/(\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{cm}^2)$) 的 X 射线成像功能^[76]。而 Zhu 等更是利用 Bi^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Cl}_6$ 单晶闪烁体, 实现了低剂量的 X 射线实时成像^[77]。随着医疗诊断、安全检查和工业产品检验的 X 射线成像技术需求日益增大, 低成本、高性能的全无机卤化双钙钛矿材料预计会得到更多的应用。

3.3 发光器件

具有合适带隙的全无机卤化双钙钛矿也可用于固态发光应用, 由于其具有内禀化学稳定性, $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 型双钙钛矿已被广泛用作发光材料^[78]。其中, 全无机卤化双钙钛矿的发光特性可以通过控制温度和压力进行调节。Ning 等^[79]通过可逆热致色变效应调控了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿的带隙。因此, 该材料可潜在应用于智能玻璃和温度传感器中。Yang 等^[80]利用反溶剂辅助结晶法合成了 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶, 与无配体的纳米晶相比, 配体钝化的纳米晶具有 10 倍以上的荧光量子产率, 其中, $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 的发光效率为 6.7% (发射峰: 395 nm), $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 为 0.7% (发射峰: 465 nm)。另一种 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ 双钙钛矿具有亮橙色发光特性 (发射峰: 570 nm)^[81]。用 In^{3+} 替代 75% 和 90% 的 Bi^{3+} ($\text{Cs}_2\text{AgBi}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$, $x = 0.75$ 和 0.9) 后, 混合阳离子双钙钛矿纳米晶可以实现最高为 36.6% 的发光效率。与铅基钙钛矿不同, 全无机卤化双钙钛矿的带隙属性可以通过替换 B 位阳离子实现间接带隙到直接带隙的转变^[81]; 而通过 B 位金属离子的掺杂, 可以进一步增强双钙钛矿器件的发光性能。

在 B(III) 位元素掺杂改性上, Liu 等^[82]采用 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Cl}_6$ 合金化双钙钛矿纳米片作为发射元件, 实现了溶液制备的 LED 器件, 其最大亮度可达到 58 cd/m^2 , 峰值电流效率为 0.013 cd/A 。Jin 等^[83]成功地将镧系 (Ln^{3+}) 离子引入到 $\text{Bi}:\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 中, 将光谱范围从可见光范围扩展到近红外波段, 并提高了发光器件的荧光量子产率。通过自主设计的一种异质结构与商用紫外光 LED 器件进行耦

合, 研究人员制备了可见-红外光超宽带 (400~2 000 nm) 光源。Gray 等^[84]利用发光量子产率为 39% 的 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.833}\text{Bi}_{0.167}\text{Cl}_6$ 荧光粉和紫外光 LED 器件制备了相关色温为 3119 K、显色指数为 85 的暖白色 LED。

类似的, 在 B 位元素掺杂中, Luo 等^[85]报道了掺杂 0.04% Bi^{3+} 的 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 钙钛矿具有发光效率为 $(86 \pm 5)\%$ 的暖白光发光特性。这些材料由于激子结合能大且为无机成分, 因此表现出优异的热稳定性。通过利用热蒸发制备的高性能 LED 器件, 展现了全无机卤化双钙钛矿在电致发光器件方面的潜在应用前景。

4 总结与展望

全无机卤化双钙钛矿由于其优异的光电特性和稳定性, 在太阳能电池、光电探测器和发光器件等领域展现出了潜在的应用前景, 吸引了领域内相关研究人员的极大关注。本综述从全无机卤化双钙钛矿晶体结构和光电特性出发, 介绍了全无机卤化双钙钛矿的关键制备工艺及在光电器件中的应用。最后, 对全无机卤化双钙钛矿在光电器件中尚存的瓶颈和未来研究方向进行探讨。

全无机卤化双钙钛矿材料的发展仍处于早期阶段, 该类材料的光电物理性质及其器件制备还有待深入研究。在未来的研究工作中, 可以更注重如下几个方面: 1) 在太阳能电池器件研究上, 提升全无机卤化双钙钛矿材料的载流子输运特性, 如提升载流子迁移率、扩散长度等, 并拓展该类材料的光吸收范围, 显著提升其能量转换效率, 重点探索具有窄带隙的 $\text{Cs}_2\text{InSbCl}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ 直接带隙半导体材料, 挖掘其在太阳能电池中的潜力; 2) 在光电探测器研究上, 发挥其在紫外光及高能辐射探测方面的优势, 向高响应、高探测率、高稳定性探测器方向发展, 尤其是结合材料基因的思路, 利用高通量气相沉积技术加速 B 位金属阳离子的预测与筛选, 实现辐射探测器的阵列化、微型化、柔性化等前沿探测元器件; 3) 在发光器件方面, 针对 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 材料体系, 可通过元素掺杂手段进一步提升荧光量子产率, 并实现具有高品质因数的白光发射。此外, 部分全无机卤化双钙钛矿材料的若干基本物理性质仍有争议, 如在 Cs_2SnI_6 的 p/n 半导体特性研究与相应的本征带隙值尚不明确, 影响 Cs_2SnI_6 半导体性质的关键因素尚待进一步揭示。

综上所述, 尽管全无机卤化双钙钛矿拥有较大的应用前景, 其在缺陷性质、掺杂特性、高质量成膜、高性能器件制作工艺等层面依然缺乏有效定论。未来研究应从卤化物双钙钛矿材料的表面/体相调控、电子结构、光电特性和器件性能等层面上进行进一步探索, 以厘清材料基本物质属性并提出有效改性策略。

参考文献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(17): 6050–6051.
- [2] 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.
- [3] HU M Y, WANG G P, ZHANG Q H, et al. Antioxidative solution processing yields exceptional Sn(II) stability for sub-1.4eV bandgap inorganic perovskite solar cells[J]. *J Energy Chem*, 2022, 72: 487–494.
- [4] LI M, LI F M, GONG J, et al. Advances in tin(II)-based perovskite solar cells: from material physics to device performance[J]. *Small Struct*, 2022, 3(1): 2100102.
- [5] LI J M, CAO H L, JIAO W B, et al. Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 310.
- [6] HAO F, STOUPOS C C, CAO D H, et al. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells[J]. *Nat Photonics*, 2014, 8(6): 489–494.
- [7] YANG S D, FU W F, ZHANG Z Q, et al. Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability and lead-free perovskite[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(23): 11462–11482.
- [8] FILIP M R, LIU X L, MIGLIO A, et al. Phase diagrams and stability of lead-free halide double perovskites $\text{Cs}_2\text{BB}'\text{X}_6$: B = Sb and Bi, B' = Cu, Ag, and Au, and X = Cl, Br, and I[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(1): 158–170.
- [9] XIANG H M, LIU P Y, WANG W, et al. Towards highly stable and efficient planar perovskite solar cells: Materials development, defect control and interfacial engineering[J]. *Chem Eng J*, 2021, 420: 127599.
- [10] CAI Y, XIE W, DING H, et al. Computational study of halide perovskite-derived A_2BX_6 inorganic compounds: chemical trends in electronic structure and structural stability[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(18): 7740–7749.
- [11] JAIN A, VOZNYI O, SARGENT E H. High-throughput screening of lead-free perovskite-like materials for optoelectronic applications[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(13): 7183–7187.
- [12] LEE B, STOUPOS C C, ZHOU N J, et al. Air-stable molecular semiconducting iodosalts for solar cell applications: Cs_2SnI_6 as a hole conductor[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(43): 15379–15385.
- [13] RAJ A, KUMAR M, ANSHUL A. Recent progress in cesium-based lead-free halide double perovskite materials for photovoltaic applications[J]. *Phys Status Solidi A*, 2022, 219(22): 2200425.
- [14] JI G Q, XIAO Z W. Jahn–teller distortion-stabilized halide double perovskites with unusual rock-salt-type ordering of divalent B-site cations[J]. *Chem Mater*, 2022, 34(18): 8207–8212.
- [15] HAN C Z, JI G Q, HU sanlue, et al. B-site columnar-ordered halide double perovskites $\text{A}_2\text{B(II)}'_{0.5}\text{B(II)}\text{X}_5$ with B(II)' /vacancy disordering[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(17): 7106–7112.
- [16] JI G Q, HAN C Z, HU sanlue, et al. B-site columnar-ordered halide double perovskites: theoretical design and experimental verification[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(27): 10275–10281.
- [17] YIN H, XIAN Y M, ZHANG Y L, et al. Structurally stabilizing and environment friendly triggers: Double-metallic lead-free perovskites[J]. *Sol RRL*, 2019, 3(9): 1900148.
- [18] MAUGHAN A E, GANOSE A M, SCANLON D O, et al. Perspectives and design principles of vacancy-ordered double perovskite halide semiconductors[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(4): 1184–1195.
- [19] ZHAO X G, YANG D W, REN J C, et al. Rational design of halide double perovskites for optoelectronic applications[J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1662–1673.
- [20] GOLDSCHMIDT V M. Die gesetze der krystallochemie[J]. *Naturwissenschaften*, 1926, 14(21): 477–485.
- [21] MANSER J S, CHRISTIANS J A, KAMAT P V. Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(21): 12956–13008.
- [22] YIN W J, YANG J H, KANG J, et al. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(17): 8926–8942.
- [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]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(7): 2630–2638.
- [24] DENG Z Y, WEI F X, SUN S J, et al. Exploring the properties of lead-free hybrid double perovskites using a combined computational-experimental approach[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(31): 12025–12029.
- [25] 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]. *Chem Mater*, 2016, 28(5): 1348–1354.
- [26] LI T S, ZHAO X G, YANG D W, et al. Intrinsic defect properties in halide double perovskites for optoelectronic applications[J]. *Phys Rev Applied*, 2018, 10(4): 041001.
- [27] 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 Lett*, 2018, 18(6): 3502–3508.
- [28] 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 Lett*, 2018, 18(2): 1118–1123.
- [29] 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]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(29): 15031–15037.
- [30] 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]. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8(4): 772–778.
- [31] DENG W, DENG Z Y, HE J W, et al. Synthesis of $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ and improved optoelectronic properties of $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6/\text{TiO}_2$ heterostructure driven by the interface effect for lead-free double perovskites solar cells[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(15): 151602.
- [32] WEI F X, DENG Z Y, SUN S J, et al. Enhanced visible light absorption for lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ [J]. *Chem Commun*, 2019, 55(26): 3721–3724.

- [33] ZHAO S, YAMAMOTO K, IIKUBO S, et al. First-principles study of electronic and optical properties of lead-free double perovskites Cs_2NaBX_6 ($B = \text{Sb, Bi}$; $X = \text{Cl, Br, I}$)[J]. *J Phys Chem Solids*, 2018, 117: 117–121.
- [34] ZHANG C, GAO L G, TEO S, et al. Design of a novel and highly stable lead-free $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$ double perovskite for photovoltaic application[J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2018, 2(11): 2419–2428.
- [35] SLAVNEY A H, LEPPERT L, SALDIVAR VALDES A, et al. Small-band-gap halide double perovskites[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(39): 12765–12770.
- [36] LU L, PAN X, LUO J H, et al. Recent advances and optoelectronic applications of lead-free halide double perovskites[J]. *Chem Eur J*, 2020, 26(71): 16975–16984.
- [37] XIAO Z W, MENG W W, WANG J B, et al. Thermodynamic stability and defect chemistry of bismuth-based lead-free double perovskites[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(18): 2628–2633.
- [38] LEI H W, HARDY D, GAO F. Lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$: fundamentals, applications, and perspectives[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(49): 2105898.
- [39] GIUSTINO F, SNAITH H J. Toward lead-free perovskite solar cells[J]. *ACS Energy Lett*, 2016, 1(6): 1233–1240.
- [40] 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]. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7(13): 2579–2585.
- [41] 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]. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5(15): 1800464.
- [42] SLAVNEY A H, HU T, LINDENBERG A M, et al. A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(7): 2138–2141.
- [43] BARTESAGHI D, SLAVNEY A H, GÉLVEZ-RUEDA M C, et al. Charge carrier dynamics in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(9): 4809–4816.
- [44] THI DAO LIEN T, DAI N T, THANH N T, et al. Tin fluoride assisted growth of air stable perovskite derivative Cs_2SnI_6 thin film as a hole transport layer[J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(11): 116442.
- [45] FEDOROVSKIY A E, DRIGO N A, NAZEERUDDIN M K. The role of Goldschmidt's tolerance factor in the formation of A_2BX_6 Double halide perovskites and its optimal range[J]. *Small Methods*, 2020, 4(5): 1900426.
- [46] MAUGHAN A E, GANOSE A, BORDELON M, et al. Defect tolerance to intolerance in the vacancy-ordered double perovskite semiconductors Cs_2SnI_6 and Cs_2TeI_6 [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(27): 8453–8464.
- [47] MAUGHAN A E, GANOSE A M, ALMAKER M A, et al. Tolerance factor and cooperative tilting effects in vacancy-ordered double perovskite halides[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(11): 3909–3919.
- [48] XIAO Z W, ZHOU Y Y, HOSONO H, et al. Intrinsic defects in a photovoltaic perovskite variant Cs_2SnI_6 [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(29): 18900–18903.
- [49] KALTZOGLU A, ANTONIADOU M, PERGANTI D, et al. Mixed-halide $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ perovskite as low resistance hole-transporting material in dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 184: 466–474.
- [50] TAN Z F, LI J H, ZHANG C, et al. Highly efficient blue-emitting Bi-doped Cs_2SnCl_6 perovskite variant: photoluminescence induced by impurity doping[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(29): 1801131.
- [51] ZHOU P, CHEN H, CHAO Y G, et al. Single-atom Pt-I3 sites on all-inorganic Cs_2SnI_6 perovskite for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 1–8.
- [52] WANG A F, YAN X X, ZHANG M, et al. Controlled synthesis of lead-free and stable perovskite derivative Cs_2SnI_6 nanocrystals via a facile hot-injection process[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(22): 8132–8140.
- [53] RAVI V K, SINGHAL N, NAG A. Initiation and future prospects of colloidal metal halide double-perovskite nanocrystals: $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X = \text{Cl, Br, I}$)[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(44): 21666–21675.
- [54] WANG F, HAN Y, LIM C S, et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping[J]. *Nature*, 2010, 463(7284): 1061–1065.
- [55] TAILOR N K, LISTORTI A, COLELLA S, et al. Lead-free halide double perovskites: fundamentals, challenges, and photovoltaics applications[J]. *Adv Mater Technol*, 2023, 8(1): 2200442.
- [56] 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.
- [57] YANG X Q, WANG W, RAN R, et al. Recent advances in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ -based halide double perovskites as lead-free and inorganic light absorbers for perovskite solar cells[J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(9): 10513–10528.
- [58] 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]. *Phys Status Solidi A*, 2019, 216(23): 1900567.
- [59] GREUL E, PETRUS M, BINEK A, et al. Highly stable, phase pure $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite thin films for optoelectronic applications[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(37): 19972–19981.
- [60] 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]. *Sol RRL*, 2018, 2(12): 1800217.
- [61] WANG M, ZENG P, WANG Z H, et al. Vapor-deposited $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ double perovskite films toward highly selective and stable ultraviolet photodetector[J]. *Adv Sci*, 2020, 7(11): 1903662.
- [62] NING W H, WANG F, WU B, et al. Long electron-hole diffusion length in high-quality lead-free double perovskite films[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(20): 1706246.
- [63] 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 Lett*, 2018, 3(8): 1781–1786.
- [64] LIU Y, ZHANG L, WANG M, et al. Bandgap-tunable double-perovskite thin films by solution processing[J]. *Mater Today*, 2019, 28: 25–30.
- [65] ZHANG Y N, SHAH T, DEEPAK F L, et al. Surface science and colloidal stability of double-perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ nanocrystals and their superlattices[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(19): 7962–7969.
- [66] IGBARI F, WANG R, WANG Z K, et al. Composition stoichiometry of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films for highly efficient lead-free perovskite solar cells[J]. *Nano Lett*, 2019, 19(3): 2066–2073.
- [67] QIU X F, JIANG Y N, ZHANG H L, et al. Lead-free mesoscopic Cs_2SnI_6 perovskite solar cells using different nanostructured ZnO nanorods as electron transport layers[J]. *Phys Status Solidi RRL*, 2016, 10(8): 587–591.
- [68] LEE B, KRENSELEWSKI A, BAIK S I, et al. Solution processing of

- air-stable molecular semiconducting iodosalts, $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$, for potential solar cell applications[J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2017, 1(4): 710–724.
- [69] CHEN M, JU M G, CARL A D, et al. Cesium titanium(IV) bromide thin films based stable lead-free perovskite solar cells[J]. *Joule*, 2018, 2(3): 558–570.
- [70] ZHANG G Z, ZHANG J X, LIAO Y Y, et al. Cs_2SnI_6 nanocrystals enhancing hole extraction for efficient carbon-based CsPbI_2Br perovskite solar cells[J]. *Chem Eng J*, 2022, 440: 135710.
- [71] BIBI A, LEE I, NAH Y, et al. Lead-free halide double perovskites: toward stable and sustainable optoelectronic devices[J]. *Mater Today*, 2021, 49: 123–144.
- [72] LEI L Z, SHI Z F, LI Y, et al. High-efficiency and air-stable photodetectors based on lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ thin films[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(30): 7982–7988.
- [73] 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]. *Adv Opt Mater*, 2019: 1801732.
- [74] PAN W C, WU H D, LUO J J, et al. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit[J]. *Nat Photonics*, 2017, 11(11): 726–732.
- [75] LI H R, SHAN X, NEU J N, et al. Lead-free halide double perovskite-polymer composites for flexible X-ray imaging[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(44): 11961–11967.
- [76] TAILOR N K, GHOSH J, AFROZ M A, et al. Self-powered X-ray detection and imaging using $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ lead-free double perovskite single crystal[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2022, 4(9): 4530–4539.
- [77] ZHU W J, MA W B, SU Y R, et al. Low-dose real-time X-ray imaging with nontoxic double perovskite scintillators[J]. *Light Sci Appl*, 2020, 9(1): 1–10.
- [78] DAHL J C, OSOWIECKI W T, CAI Y, et al. Probing the stability and band gaps of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ lead-free double perovskite nanocrystals[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(9): 3134–3143.
- [79] NING W H, ZHAO X G, KLARBRING J, et al. Thermochromic lead-free halide double perovskites[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(10): 1807375.
- [80] YANG B, CHEN J S, YANG S Q, et al. Lead-free silver-bismuth halide double perovskite nanocrystals[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(19): 5359–5363.
- [81] YANG B, MAO X, HONG F, et al. Lead-free direct band gap double-perovskite nanocrystals with bright dual-color emission[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(49): 17001–17006.
- [82] LIU Z Y, SUN Y Y, CAI T, et al. Two-Dimensional $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ alloyed double perovskite nanoplatelets for solution-processed light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(19): 2211235.
- [83] JIN S L, LI R F, HUANG H, et al. Compact ultrabroadband light-emitting diodes based on lanthanide-doped lead-free double perovskites[J]. *Light Sci Appl*, 2022, 11(1): 1–13.
- [84] GRAY M B, MAJHER J D, STROM T A, et al. Broadband white emission in $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_6$ phosphors[J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(19): 13403–13410.
- [85] 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.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



弓爵, 2018 年毕业于美国北伊利诺伊大学, 获得博士学位。从 2021 年起加入电子科技大学材料与能源学院, 担任特聘副教授, 硕士生导师。研究方向为新型光伏材料的物理化学性质、材料的气相沉积制备与柔性钙钛矿太阳能电池, 兼任 *Materials* 和 *Recent Patents on Nanotechnology* 编委, 主持国家自然科学基金青年基金等项目, 在钙钛矿太阳能电池领域发表 SCI 论文 30 余篇, 其中包括 *Advanced Materials* 和 *Angewandte Chemie* 等高水平期刊, 授权发明专利 5 项。



刘明侦, 电子科技大学教授, 博士生导师。2012 年和 2015 年分别于英国剑桥大学和牛津大学获得硕士和博士学位。入选国家海外高层次人才计划, 现担任电子科技大学材料与能源学院副院长, 应用化学研究中心主任, 获四川省五四青年奖章, 英国皇家化学会会士。研究方向包括钙钛矿太阳能电池, 硅基叠层太阳能电池, 在新型光伏材料的气相生长、维度调控、光伏性能以及稳定性研究等方面取得重要创新成果, 于 *Nature*, *Advanced Materials*, *Angewandte Chemie* 等高水平期刊上发表研究论文, 多次被评为爱思唯尔中国高被引学者。