文章编号:1007 - 4252(2022)05 - 0005 - 426　　DOI:10.20027/j.gncq.2022.0053

$CsPbI_2Br$ 无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

张恒宾,赵建红,柳清菊*,张裕敏*

(云南大学 材料与能源学院,云南省微纳材料与技术重点实验室,国家光电子能源材料国际联合研究中心,昆明 650091)

摘要:近年来,钙钛矿太阳能电池因具有较好的光电性能、较低的制造成本获得了大量的关注。有机—无机杂化钙钛矿材料中不稳定的有机成分用无机金属铯离子取代制备出的无机钙钛矿材料因具有优异的热稳定性得到了研究者的青睐,其中以 $CsPbI_2Br$ 为光活性层的无机钙钛矿太阳能电池具有很大的商业应用前景。本文从制备条件、离子掺杂、界面修饰等方面入手,系统地介绍了其研究进展,并展望了 $CsPbI_2Br$ 无机钙钛矿太阳能电池未来的发展方向。

关键词:$CsPbI_2Br$;无机钙钛矿太阳能电池;综述

中图分类号:TM194.4　　**文献标志码**:A

Research Progress of $CsPbI_2Br$ Inorganic Perovskite Solar Cells

ZHANG Heng-bin, ZHAO Jian-hong, LIU Qing-jiu*, ZHANG Yu-min*

(National Center for International Research on Photoelectric and Energy Materials, Yunnan Key Laboratory for Micro/Nano Materials & Technology, School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: In recent years, perovskite solar cells have attracted a lot of attention because of their good photoelectric performance and low manufacturing cost. Organic-inorganic hybrid perovskite material in the unstable organic composition with inorganic metal cesium ions to replace the preparation of inorganic perovskite material because of its excellent thermal stability has been the favour of researchers, which with $CsPbI_2Br$ as the photoactive layer of inorganic perovskite solar cells have a great prospect of commercial application. In this paper, the research progress of $CsPbI_2Br$ inorganic perovskite solar cells is systematically introduced from the preparation conditions, ion doping, interface modification and other aspects, and the future development direction of $CsPbI_2Br$ inorganic perovskite solar cells is prospected.

Key words: $CsPbI_2Br$; Inorganic Perovskite Solar Cells; Review

收稿日期:2022-05-22;　　**修订日期**:2022-10-11

基金项目:云南省基础应用研究项目(202101AT070013);云南省云岭学者奖励计划;云南省自然科学基金重点项目(2018FY001-01);云南省中青年学术技术带头人项目(2020005AC160015).

作者简介:张恒宾(1997-),男,硕士研究生,主要研究方向为无机钙钛矿太阳能电池(E-mail:zhanghengbin@mail.ynu.edu.cn).

通信作者:张裕敏(1988-),女,博士,副研究员,主要研究方向为纳米功能材料的研究与应用(E-mail:zhangyumin@ynu.edu.cn).柳清菊(1966-),女,博士,教授,主要从事纳米功能材料的研究及应用(E-mail:qjliu@ynu.edu.cn).

0　引言

目前,以钙钛矿材料为光活性层的第三代太阳能电池是太阳能电池领域的主要研究方向之一。钙钛矿材料具有合适的直接带隙、高的光吸收系数、大的载流子迁移率以及高的缺陷容忍度等优势,被认为是最有商业应用前景的光电材料之一。自 2009 年 Kojima 等人[1]将钙钛矿光敏材料 $CH_3NH_3PbI_3$ 引入太阳能电池,经过后来研究者的不断深入探索,如今有机—无机杂化钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经突破到 25.7%[2],但是有机—无机杂化钙钛矿材料也存在着许多需要解决的问题。有机—无机杂化钙钛矿材料中的有机阳离子 MA^+、FA^+ 等在高温环境下易挥发,其热稳定性较差,这严重阻碍了其商业化应用进程[3-6]。研究者用 Cs^+ 取代 MA^+ 等有机离子制备得到了无机钙钛矿材料。无机钙钛矿材料中 X 位点是卤族元素,目前比较常见的是 I^- 和 Br^-。$CsPbI_3$ 材料的禁带宽度是 1.73 eV,以 $CsPbI_3$ 为光活性层的钙钛矿太阳能电池器件拥有最佳的光电转换系数,但在室温下 $CsPbI_3$ 的晶体结构极易发生改变,从而影响电池的稳定性[7-9]。$CsPbBr_3$ 的晶体结构稳定性虽然比较好,但 $CsPbBr_3$ 无机钙钛矿太阳能电池器件具有较宽的带隙,这严重影响电池器件对可见光的吸收,导致器件电流密度较低[10-14]。研究者发现通过用 Br^- 部分取代 $CsPbI_3$ 中的 I^- 有助于改善材料的光电性能和稳定性。Sanchez 等人[14]深入研究了 I^- 和 Br^- 以不同比例占据 X 位点时对无机钙钛矿太阳能电池性能的影响。从图 1 中我们可以看出当 I^- 和 Br^- 约为 2∶1 时,无机钙钛矿材料禁带宽度为 2.0 eV,其不仅有良好的吸收光谱,也具备良好的稳定性,在光伏器件领域有巨大的应用潜力。虽然 $CsPbI_2Br$ 钙钛矿太阳能电池最近发展比较迅速,受到研究者的青睐,但 $CsPbI_2Br$ 材料的湿度稳定较差,在湿度较高的环境下材料容易发生相变,失去光学活性[15]。因此,科研人员为提高 $CsPbI_2Br$ 钙钛矿太阳能电池的性能进行了大量的研究工作。本文综述了 $CsPbI_2Br$ 钙钛矿太阳能电池几种改性方法,总结了器件性能提升的机理,并提出了无机钙钛矿太阳能电池器件未来发展的方向。

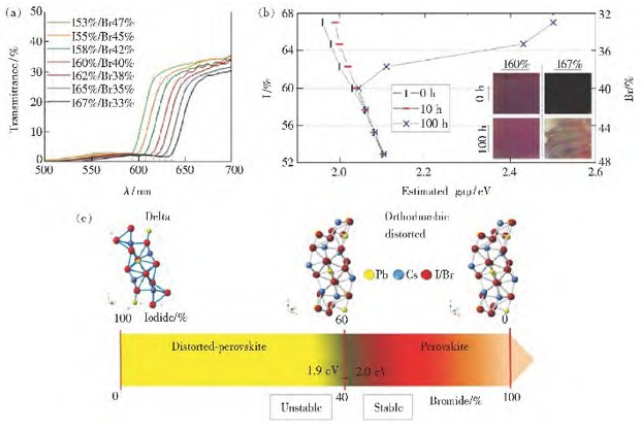

图 1　(a) 铯-铅-卤化物薄膜的光透射光谱;(b) 根据透射率的短波长与波长轴的交点确定的光学透射率测量估计的带隙(虚线),插图为刚制备的样品以及在环境条件下存放 100 h 的图片;(c) 钙钛矿晶体结构随碘/溴比变化的示意图[13]

Fig. 1 (a) Light transmission spectra of cesium le ad halide films; (b) Band gap estimated by optic al transmittance measurements are determined by the intersection of shortwave attenuation of the transmittance curve with the wavelength axis. The illustration shows freshly prepared samples a s well as images after 100 h under environmental conditions; (c) Schematic diagram of perovskite crystal structure changing with Br^-/I^- ratio[13]

1　通过改善 $CsPbI_2Br$ 薄膜制备条件提高器件性能

1.1　前驱体溶剂

无机钙钛矿薄膜作为太阳能电池的光活性层,薄膜的质量对钙钛矿太阳能电池的性能有很大影响。形成无机钙钛矿薄膜有形核和晶体长大两个过程,高质量钙钛矿薄膜形成的关键在于快速形核和缓慢结晶,快速形核能使薄膜比较致密,缓慢结晶能使薄膜均匀,无残留中间相。前驱体溶剂对形核和晶体长大两个过程有非常大的影响,制备薄膜时控制好溶剂的蒸发速率和前驱体的反应速率是非常重要的。Shi 等人[16]将二甲基亚砜(DMSO)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合作为溶剂,经研究发现这种混合溶剂能改善溶质传输性能并使前驱体溶液保持良好的配位能力,最终制备的钙钛矿太阳能电池器件的最佳光电转换效率为 16.24%,且具

有较好的稳定性。Chao 等人[17]研究了不同比例的 DMF 和 DMSO 作为 $CsPbI_2Br$ 前驱体溶剂时对薄膜的质量的影响,发现当 DMF:DMSO 体积比为 2:1 时 $CsPbI_2Br$ 薄膜均匀致密。在钙钛矿前驱体溶剂中也经常添加反溶剂来提高薄膜的质量。反溶剂一般是非极性溶剂,其能迅速降低溶质在饱和溶液中的溶解度而使钙钛矿快速形核。常用的反溶剂有氯苯、乙酸乙酯、乙醚、甲苯等。Kulbak 等人[13]在制备钙钛矿薄膜时用 DMSO 和 γ-丁内酯(GBL)作为溶剂,并用甲苯作为反溶剂对溶液进行处理,制备的钙钛矿薄膜质量较好。Han 等人[18]在制备 $CsPbI_2Br$ 薄膜时用乙酸乙酯作为反溶剂,这种反溶剂可诱导钙钛矿瞬间结晶,不用对钙钛矿薄膜进行退火处理就可制备出质量较好的薄膜,这种方法制备的钙钛矿薄膜几乎没有残留的中间相。Yu 等人[19]将反溶剂乙醚和正己烷混合使用,研究发现乙醚能促进 $CsPbI_2Br$ 薄膜的形核从而使钙钛矿薄膜变得致密,正己烷能使中间相向钙钛矿薄膜转变过程变得缓慢,乙醚和正己烷混合使用能改变钙钛矿薄膜结晶过程中晶粒取向,减少电荷复合,提高载流子的运输能力。

1.2 添加剂

在 $CsPbI_2Br$ 薄膜制备过程中使用添加剂对提高钙钛矿薄膜质量,增强其稳定性发挥了重要作用。在前驱体溶液中加入添加剂,添加剂能与钙钛矿形成配位键,影响钙钛矿薄膜的结晶过程,因此,添加剂对钙钛矿薄膜的形貌控制、缺陷钝化以及能级调控等有非常重要的作用。目前常用的添加剂有离子盐、有机小分子、聚合物和纳米颗粒等。Kim 等人[20]在 $CsPbI_2Br$ 前驱体溶液中加入甲基碘化胺(MAI),发现 MAI 能控制 $CsPbI_2Br$ 薄膜的晶体生长和形态,从而得到高质量的 $CsPbI_2Br$ 薄膜。其原理如图 2 所示。MAI 添加剂使无机钙钛矿薄膜的结晶过程变得缓慢,形成的钙钛矿薄膜的缺陷密度较低,质量较好。最终,制备的太阳能电池器件具有高的稳定性。Zhang[21]等在 $CsPbI_2Br$ 前驱体溶液的制备过程中加入聚乙二醇,发现聚乙二醇能降低薄膜的结晶速率,钝化结晶过程,降低 $CsPbI_2Br$ 薄膜的缺陷密度。Chen[22]等用异丙醇作为反溶剂来处理前驱体溶液,制备出的 $CsPbI_2Br$ 薄膜表面均匀致密,缺陷密度低,有较高的稳定性。

在 $CsPbI_2Br$ 前驱体溶液中加入添加剂,能减缓结晶过程、控制反应速率、降低薄膜的缺陷密度、提高 $CsPbI_2Br$ 薄膜的质量,从而提高 $CsPbI_2Br$ 钙钛矿太阳能电池的稳定性和光电转换效率。

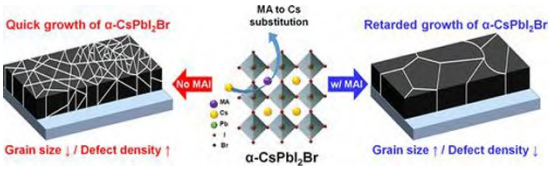

图 2 MAI 添加剂对 $CsPbI_2Br$ 薄膜形貌的影响示意图[20]

Fig. 2 Schematic diagram of the effect of Mai additives on the morphology of $CsPbI_2Br$ films[20]

1.3 退火工艺

退火对 $CsPbI_2Br$ 薄膜的形成过程有非常重要的影响。钙钛矿薄膜的结晶度、表面覆盖率、粗糙度、晶粒尺寸等都会受到退火工艺的影响。退火温度不能过高也不能过低,温度过高会增加 $CsPbI_2Br$ 薄膜的缺陷浓度,温度过低会使薄膜中残留中间相,降低结晶度。Nam 等人[23]深入研究了 $CsPbI_2Br$ 薄膜在不同温度下的形貌演变过程。如图 3 为钙钛矿薄膜的扫描电子显微镜(SEM)照片,在 280 ℃退火时,$CsPbI_2Br$ 薄膜中缺陷会大幅度减少,其化学状态稳定。当温度高时,在晶体中出现卤化物空位和金属铅空位,这会削弱 $CsPbI_2Br$ 的晶体结构稳定性。Huang 等人[24]开发了一种多步缓慢退火方法,这种方法能促进晶粒从多个形核位点缓慢均匀生长,用这种方法制备的 $CsPbI_2Br$ 薄膜均匀且缺陷密度低,稳定性高。Li 等人[25]报道了两步退火法制备 $CsPbI_2Br$薄膜,首先在 50 ℃下预退火,然后在160 ℃高温退火,使用这种方法制备的钙钛矿薄膜有较低的孔隙率,且晶粒尺寸较大,薄膜的质量较好。

合适的退火工艺能促进晶体形核、增大晶粒尺寸、降低薄膜缺陷密度、提高钙钛矿薄膜的质量。但在 $CsPbI_2Br$ 薄膜制备过程中影响因素有很多,包括钙钛矿前驱体溶剂的组分、化学性质、浓度以及添加剂的使用等,因此,深入研究 $CsPbI_2Br$ 薄膜形成过程中的机理对提高无机钙钛矿器件的性能非常重要。

2 通过对 $CsPbI_2Br$ 进行离子掺杂以提高薄膜质量

除了改善制备条件,掺杂工程也可以提高

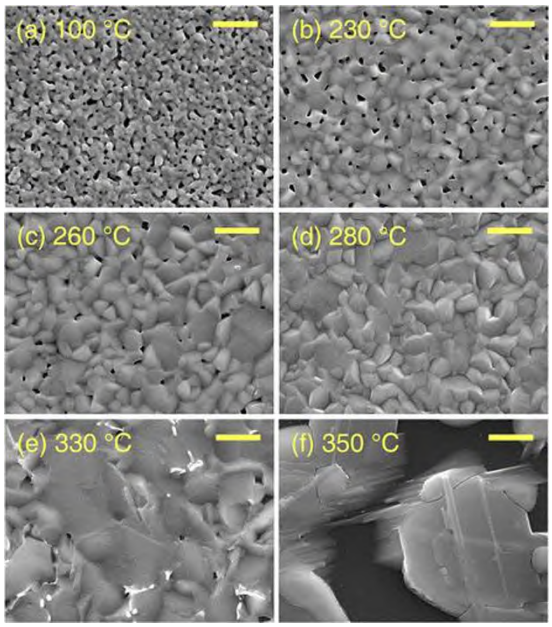

图 3　100 ~ 350 ℃温度范围内退火 2 min 后的 $CsPbI_2Br$ 薄膜的 SEM 图像[23]

Fig. 3 SEM images of $CsPbI_2Br$ films annealed at the temperature range from 100 to 350 ℃ for 2 min[23]

$CsPbI_2Br$薄膜质量。钙钛矿晶体结构的稳定性可以用容忍因子 t 来评估,对称和稳定的理想钙钛矿晶体结构的容忍因子为 $0.9<t<1$。$CsPbI_2Br$ 的容忍因子是 0.85,晶体结构不稳定,容易发生变化。因此,在 $CsPbI_2Br$ 晶体结构中掺入不同的离子代替部分离子,可改善晶体结构的对称性,使晶体结构稳定,从而提高钙钛矿薄膜的稳定性。Lan 等人[26]向 $CsPbI_2Br$ 中掺杂少量 Sr^{2+} 得到 $CsPb_{1-x}Sr_xI_2Br$ 薄膜,最终制备的钙钛矿太阳能电池器件的光电转换效率高达 11.3%。Xiang 等人[27]用 En^{3+} 对 $CsPbI_2Br$ 的 B 位进行掺杂,制备得到的 $CsPb_{1-x}En_xI_2Br$ 钙钛矿薄膜有良好的稳定性。经过深入研究发现当 En^{3+} 的浓度为 5% 时,制备得到的器件性能最好。Nam 等人[28]用 K^+ 部分代替 Cs^+,经进一步的研究发现当 K^+ 的掺杂浓度为 7.5% 时,制备得到的 $Cs_{0.925}K_{0.075}PbI_2Br$薄膜的稳定性最好,且电池器件的光电转换效率也有所提高,掺入 K^+ 还能降低电池器件的迟滞效应。Patil 等人[29]用 Rb^+ 对 $CsPbI_2Br$ 晶体结构的 A 位进行掺杂,Rb^+ 能促进晶粒生长,得到的钙钛矿薄膜晶粒尺寸较大,其热力学稳定性也显著提高,其太阳能电池器件的光电转换效率达到了 17.16%。

离子掺杂不仅能够调整钙钛矿晶体结构,还能改善晶粒尺寸和形貌,减少薄膜缺陷密度,得到高质量的薄膜。Bai 等人[30]用 $MnCl_2$ 进行掺杂,在晶体形核和长大过程中,Mn^{2+} 能控制形核和晶体生长的速率,制备的 $CsPbI_2Br$ 薄膜晶粒尺寸较大,晶界较少。Cl^- 存在于钙钛矿薄膜的表面,增强了薄膜的疏水性(图 4)。Wang 等人[31]将 $CuBr_2$ 掺入 $CsPbI_2Br$ 的前驱体溶液中,$CuBr_2$ 能控制薄膜在退火过程中的形核速率,最终得到的钙钛矿薄膜晶粒大、晶界少、缺陷密度低。Sun 等人[32]使用 Zn^+ 掺杂,Zn^+ 能减缓薄膜的结晶过程,制备的钙钛矿热薄膜晶界减少,缺陷密度降低。

离子掺杂能改善晶体结构,增大晶粒尺寸,减少晶界的数量,降低薄膜中缺陷密度,从而提高 $CsPbI_2Br$钙钛矿薄膜的质量。

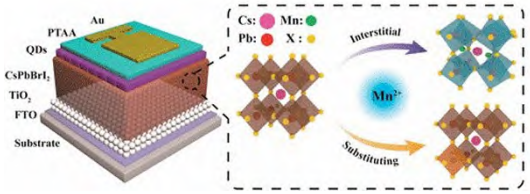

图 4　器件的结构和 Mn^{2+} 掺杂于间隙和取代 pb^{2+} 的示意图[30]

Fig. 4 Schematic diagram of device structure and two modes of Mn^{2+} doped in the gap and replacing Pb^{2+}[30]

3　通过界面修饰工程提高器件的性能

钙钛矿光活性层与载流子传输层之间的接触界面存在大量的缺陷和空位,为金属电极、卤化物离子的迁移以及水分的入侵提供了通道,严重影响了器件的稳定性,并且界面之间的非辐射复合导致器件的能量损失是限制太阳能电池器件光电转换效率提升的重要原因[33-38]。因此,界面修饰是优化无机钙钛矿太阳能电池性能的重要方法。界面修饰可以有效改善电荷的注入途径,减少电荷复合,钝化表面和晶界的缺陷从而提高器件的光电转换效率和稳定性。

TiO_2 是钙钛矿太阳能电池器件常用的电子空穴传输层。光活性层与电子传输层之间存在严重的电荷复合,面对这一问题,Tan 等人[39]合成了表面 Cl 化的 TiO_2 作为电子传输层。通过 Cl 化,TiO_2 表面的

Cl 原子能够与钙钛矿薄膜表面的 Pb 原子键合,形成以 $PbCl_2$ 为终端的钙钛矿界面,能够有效抑制界面的电荷复合。通过优化界面的能级结构也有助于抑制界面的电荷复合,Yan 等人[40]制备了 SnO_2/ZnO 双电子传输层,ZnO 这一层有助于提高 $CsPbI_2Br$ 光活性层与 SnO_2 之间的电子传输,同时也会提高器件的开路电压。钙钛矿层与空穴传输层之间同样存在显著的电荷复合,Zeng 等人[41]发现聚噻吩(P3HT)可以显著降低器件的载流子复合。此外,通过退火处理可以改善聚噻吩排布的有序性,进而增强界面的空穴抽取速率,提高开路电压。Yuan 等人[42]发现 $Pb(NO_3)_2$ 可以钝化 $CsPbI_2Br$ 表面缺陷,提高空穴抽取速率,提高器件性能。

此外,在钙钛矿太阳能电池中通过界面修饰可阻挡水分子入侵和卤素离子的迁移,同时又能钝化表面和晶界的缺陷。Zhou 等人[43]在空穴传输层与电极之间插入一层三氧化钼,三氧化钼的插入抑制了卤素离子的迁移,使器件的稳定性提高。Fu 等人[44]在 $CsPbI_2Br$ 光活性层与空穴传输层之间插入了一层 Bi_2Te_3,其均匀覆盖在钙钛矿薄膜表面减少了界面的缺陷并且阻挡了碘离子的迁移和水分的进入,使器件的光电性能和稳定性提高。Zhao 等人[45]将含有多种官能团的路易斯碱溶入反溶剂氯苯中,这种分子中具有强疏水性的烷基链提高了钙钛矿器件的疏水性能,同时通过分子中的孤对电子与钙钛矿材料中的未配对的铅原子产生强相互作用来稳定钙钛矿薄膜的 α 相,使器件的性能提升。Chen 等人[46]在钙钛矿表面旋涂氟化钾作为钝化层,氟化钾分布在钙钛矿薄膜的晶界处,钝化晶界的缺陷使薄膜的疏水性能明显提高。Liu 等人[47]用碘化丁铵处理 $CsPbI_2Br$ 薄膜,在薄膜表面形成的有机分子层起到疏水作用,提高了电池器件的稳定性。通过对界面修饰,增强对载流子的提取,减小电子与空穴的复合,是有效提高无机钙钛矿太阳能电池稳定性和光电转换效率的重要方法。

4 总结与展望

$CsPbI_2Br$ 钙钛矿太阳能电池有很大的应用前景,但还存在着一系列问题阻碍其商业化进程。研究者开展了大量的工作来提高 $CsPbI_2Br$ 钙钛矿太阳能电池器件的性能,在今后的工作中可深入研究 $CsPbI_2Br$ 薄膜在形核和长大过程中的机理,精确控制薄膜的形成过程,制备出均匀致密缺陷密度低的高质量薄膜。$CsPbI_2Br$ 无机钙钛矿太阳能电池可以很大程度避免外界环境的干扰,对氧环境没有要求,有较好的热稳定性。因此,$CsPbI_2Br$ 无机钙钛矿太阳能电池是未来太阳能电池应用领域的一个重要发展方向。

参考文献:

[1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.

[2] The National Renewable Energy Laboratory, best research-cell efficiencies [EB/OL]. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html. [2022-07-05].

[3] Tai Q D, Tang K C, Yan F. Recent progress of inorganic perovskite solar cells [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(8): 2375-2405.

[4] Liang J, Wang C X, Wang Y R, et al. All-Inorganic Perovskite Solar Cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(7): 2852-2852.

[5] Yang Z C, Babu B H, Wu S H, et al. Review on Practical Interface Engineering of Perovskite Solar Cells: From Efficiency to Stability [J]. Solar Rrl, 2020, 4(2): 1900257.

[6] Yang J L, Siempelkamp B D, Liu D Y, et al. Investigation of $CH_3NH_3PbI_3$ Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques [J]. Acs Nano, 2015, 9(2): 1955-1963.

[7] Sun J K, Huang S, Liu X Z, et al. Polar Solvent Induced Lattice Distortion of Cubic $CsPbI_3$ Nanocubes and Hierarchical Self-Assembly into Orthorhombic Single-Crystalline Nanowires [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(37): 11705-11715.

[8] Li B, Zhang Y A, Fu L, et al. Surface passivation engineering strategy to fully-inorganic cubic $CsPbI_3$ perovskites for high-performance solar cells [J]. Nature Communications, 2018, 9: 1076.

[9] Yuan H W, Zhao Y Y, Duan J L, et al. All-inorganic $CsPbBr_3$ perovskite solar cell with 10.26% efficiency by spectra engineering [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(47): 24324-24329.

[10] Kang J, Wang L W. High Defect Tolerance in Lead Halide Perovskite $CsPbBr_3$ [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(2): 489-493.

[11] Stoumpos C C, Malliakas C D, Peters J A, et al. Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor $CsPbBr_3$: A New Material for High-Energy Radiation Detection [J]. Crystal Growth & Design, 2013, 13(7): 2722-2727.

[12] Chang S, Bai Z L, Zhong H Z. In Situ Fabricated Perovskite Nanocrystals: A Revolution in Optical Materials [J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(18): 1800380.

[13] Kulbak M, Cahen D, Hodes G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient $CsPbBr_3$ Cells [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(13): 2452-2456.

[14] Sanchez S, Christoph N, Grobety B, et al. Efficient and Stable Inorganic Perovskite Solar Cells Manufactured by Pulsed Flash Infrared Annealing [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(30): 1802060.

[15] Lin J, Lai M L, Dou L T, et al. Thermochromic halide perovskite solar cells [J]. Nature Materials, 2018, 17(3): 261-267.

[16] Shi L, Hao H Y, Dong J J, et al. Solvent Engineering for Intermediates Phase, All-Ambient-Air-Processed in Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells [J]. Nanomaterials, 2019, 9(7): 915.

[17] Chao Z H, liang Z D, Liang L, et al. Low-temperature-processed inorganic perovskite solar cells via solvent engineering with enhanced mass transport [J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2019, 257: 23602-23609.

[18] Han Y, Zhao H, Duan C Y, et al. Controlled n-Doping in Air-Stable $CsPbI_2Br$ Perovskite Solar Cells with a Record Efficiency of 16.79% [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(12): 1909972.

[19] Yu Y, Yang S W, Lei L, et al. Ultrasmooth Perovskite Film via Mixed Anti-Solvent Strategy with Improved Efficiency [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(4): 3667-3676.

[20] Kim K S, Jin I S, Park S H, et al. Methylammonium Iodide-Mediated Controlled Crystal Growth of $CsPbI_2Br$ Films for Efficient and Stable All-Inorganic Perovskite Solar Cells [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(32): 36228-36236.

[21] Zhang C Y, Wan X J, Zang J D, et al. Polymer-modified $CsPbI_2Br$ films for all-inorganic planar perovskite solar cells with improved performance [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 22: 100809.

[22] Chen W J, Chen H Y, Xu G Y, et al. Precise Control of Crystal Growth for Highly Efficient $CsPbI_2Br$ Perovskite Solar Cells [J]. Joule, 2019, 3(1): 304-304.

[23] Nam J K, Jung M S, Chai S U, et al. Unveiling the Crystal Formation of Cesium Lead Mixed-Halide Perovskites for Efficient and Stable Solar Cells [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(13): 2936-2940.

[24] Huang L K, Hu Z Y, Xu J, et al. Multi-step slow annealing perovskite films for high performance planar perovskite solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 141: 377-382.

[25] Li M H, Liu S C, Qiu F Z, et al. High-Efficiency $CsPbI_2Br$ Perovskite Solar Cells with Dopant-Free Poly(3-hexylthiophene) Hole Transporting Layers [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(21): 2000501.

[26] Lan C F J, Zhang M, Deng X F, et al. Strontium-Doped Low-Temperature-Processed CsPbI2Br Perovskite Solar Cells [J]. Acs Energy Letters, 2019, 4(5): 1215-1215.

[27] Xiang W C, Wang Z W, Kubicki D J, et al. Europium-Doped $CsPbI_2Br$ for Stable and Highly Efficient Inorganic Perovskite Solar Cells [J]. Joule, 2019, 3(1): 205-214.

[28] Nam J K, Chai S U, Cha W, et al. Potassium Incorporation for Enhanced Performance and Stability of Fully Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Solar Cells [J]. Nano Letters, 2017, 17(3): 2028-2033.

[29] Patil J V, Mali S S, Hong C K. A-Site Rubidium Cation-Incorporated $CsPbI_2Br$ All-Inorganic Perovskite Solar Cells Exceeding 17% Efficiency [J]. Solar Rrl, 2020, 4(7): 2000164.

[30] Bai D L, Zhang J R, Jin Z W, et al. Interstitial Mn^{2+}-Driven High-Aspect-Ratio Grain Growth for Low-Trap-Density Microcrystalline Films for Record Efficiency $CsPbI_2Br$ Solar Cells [J]. Acs Energy Letters, 2018, 3(4): 970-978.

[31] Wang K L, Wang R, Wang Z K, et al. Tailored Phase Transformation of $CsPbI_2Br$ Films by Copper(II) Bromide for High-Performance All-Inorganic Perovskite Solar Cells [J]. Nano Letters, 2019, 19(8): 5176-5184.

[32] Sun H R, Zhang J, Gan X L, et al. Pb-Reduced $CsPb_{0.9}Zn_{0.1}I_2Br$ Thin Films for Efficient Perovskite Solar Cells [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(25): 1900896.

[33] Wang T, Abbasi S, Wang X, et al. Hierarchy of interfacial passivation in inverted perovskite solar cells [J]. Chemical Communications, 2019, 55(99): 14996-14999.

[34] Yang S, Chen S S, Mosconi E, et al. Stabilizing halide perovskite surfaces for solar cell operation with wide-bandgap lead oxysalts [J]. Science, 2019, 365(6452): 473-478.

[35] Liu R, Zheng Z, Spurgeon J, et al. Enhanced photoelectrochemical water-splitting performance of semiconductors by surface passivation layers [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(8): 2504-2517.

[36] 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]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(7): 1907962.

[37] Wang T, Cheng Z D, Zhou Y L, et al. Highly efficient and stable perovskite solar cells via bilateral passivation layers [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(38): 21730-21739.

[38] Jiang Q, Zhao Y, Zhang X W, et al. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells [J]. Nature Photonics, 2019, 13(7): 500-500.

[39] Tan H R, Jain A, Voznyy O, et al. Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation [J]. Science, 2017, 355(6326): 722-726.

[40] Yan L, Xue Q F, Liu M Y, et al. Interface Engineering for All-Inorganic $CsPbI_2Br$ Perovskite Solar Cells with Efficiency over 14% [J]. Advanced Materials, 2018, 30(33): 1802509.

[41] Zeng Q S, Zhang X Y, Feng X L, et al. Polymer-Passivated Inorganic Cesium Lead Mixed-Halide Perovskites for Stable and Efficient Solar Cells with High Open-Circuit Voltage over 1.3 V [J]. Advanced Materials, 2018, 30(9): 1705393.

[42] Yuan J F, Zhang L X, Bi C H, et al. Surface Trap States Passivation for High-Performance InorganicPerovskite Solar Cells [J]. Solar Rrl, 2018, 2(10): 1800188.

[43] Zhou L, Guo X, Lin Z H, et al. Interface engineering of low temperature processed all-inorganic $CsPbI_2Br$ perovskite solar cells toward PCE exceeding 14% [J]. Nano Energy, 2019, 60: 583-590.

[44] Fu L, Nie Y J, Li B, et al. Bismuth Telluride Interlayer for All-Inorganic Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability [J]. Solar Rrl, 2019, 3(12): 1900233.

[45] Zhao H, Yang S M, Han Y, et al. A High Mobility Conjugated Polymer Enables Air and Thermally Stable $CsPbI_2Br$ Perovskite Solar Cells with an Efficiency Exceeding 15% [J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(9): 1900311.

[46] Chen S C, Zhang S Y, Zheng Q D. A facile surface passivation method for efficient inorganic $CsPbI_2Br$ perovskite solar cells with efficiencies over 15% [J]. Science China-Materials, 2020, 63(5): 719-727.

[47] Liu X M, Li Y H, Wang X T, et al. Organic ammonium salt surface treatment stabilizing all-inorganic $CsPbI_2Br$ perovskite [J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(15): 158805.