

# 金属卤化物钙钛矿材料的制备工艺研究进展

蔡馨燕

(山东省科学技术情报研究院,济南 250101)

**摘要:**金属卤化物钙钛矿由于具有优异的光电性能,如高吸光系数、长载流子扩散长度和可调节的带隙,成为光伏和光电器件领域中的研究热点。制备工艺和制备参数直接影响材料质量,也决定了器件的性能和稳定性。近年来,研究者们通过调整制备方法、制备条件等手段,成功制备出高结晶质量、低缺陷密度的金属卤化物钙钛矿材料,并应用于太阳能电池、光电探测器、发光二极管等各种光电器件中,器件性能也得到了显著提高。本综述总结了通过不同方法制备钙钛矿材料的研究进展,分析对比了各类工艺制备钙钛矿材料的特点,讨论了优化工艺参数提高成膜策略。随着工艺的改进和材料体系多样化,钙钛矿材料的质量能够进一步优化,有望尽快实现钙钛矿器件产业化。

**关键词:**金属卤化物钙钛矿;制备工艺;溶液法;真空技术

**中图分类号:**047 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-8020(2024)04-0343-11

自1839年 $\text{CaTiO}_3$ 被发现以来,与 $\text{CaTiO}_3$ 结构类似的材料都被命名为钙钛矿材料。近年来,金属卤化物钙钛矿材料由于其卓越的光电特性,包括高载流子迁移率、高吸收系数、直接且可调的带隙以及长载流子扩散长度<sup>[1]</sup>,被认为是新一代太阳能电池的理想候选材料之一,基于金属卤化物钙钛矿材料的光电器件在相对较短的时间内也取得了重大突破。2009年,有机-无机杂化结构的钙钛矿材料首次应用到染料敏化太阳能电池中并取得了3.8%的光电转换效率<sup>[2]</sup>,钙钛矿材料因为性能优异、成本低廉、商业价值巨大,从而受到持续而广泛的关注<sup>[3-7]</sup>。全球顶尖科研机构 and 大型跨国公司都投入了大量人力物力,力争早日实现量产。在十几年的时间里,钙钛矿太阳能电池的能量转换效率迅速提高到26%以上<sup>[8]</sup>,超过了多晶硅太阳能电池几十年的研究成果。目前,钙钛矿材料的研究领域从太阳能电池延伸到了光电探测器<sup>[9]</sup>、发光二极管<sup>[10]</sup>、激光器<sup>[11]</sup>等各种光电器件,并取得了突破性进展。

高质量的材料结构及优良的载流子输运特性是决定钙钛矿材料光电转换效率的关键因素,直接影响太阳能电池或其它光电器件的性能<sup>[12]</sup>。目前,用于制备金属卤化物钙钛矿材料的方法主

要分为溶液法和真空气相沉积两大类。其中,溶液法包括一步溶液法、两步溶液法、反溶剂法、水热合成法等;真空气相沉积主要分为单源热蒸发、共蒸发、脉冲激光沉积、化学气相沉积等。图1是金属卤化物钙钛矿薄膜制备工艺及发展进程。

## 1 溶液法

### 1.1 一步溶液法

一步溶液法是指将药品按一定比例溶于有机溶剂中得到富含钙钛矿的前驱体溶液,然后通过旋涂等方法均匀覆盖在衬底上,再通过退火等方式得到钙钛矿薄膜。该方法可以通过改变溶质、溶剂的种类,优化退火温度等实现钙钛矿薄膜性质的调控。使用的设备主要是:旋涂仪、加热台等,制备工艺相对简单,适用范围广。图2为一步溶液法的工艺示意图。

2014年,崔光磊课题组报道了一种制备介观钙钛矿聚合物太阳能电池的新方法,该方法采用了一步法溶液处理甲脒型三卤化铅( $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ )作为光吸收材料<sup>[13]</sup>。这项研究首次将加氯甲醛基的三碘化铅钙钛矿

收稿日期:2024-08-20;修回日期:2024-09-03

通信作者简介:蔡馨燕(1977—),女,副研究员,研究方向为科技情报研究、科技战略。E-mail:191523972@qq.com

( $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ )用于介观结构的太阳能电池中作为光收集器。通过一步溶液法在  $140\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下,该团队成功合成了相纯的  $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  钙钛矿层。使用这一步法制备的钙钛矿太阳能电池

展现出良好的光电性能,最大功率转换效率达到  $7.51\%$ 。该方法不仅简化了钙钛矿薄膜的制备工艺,还显著提高了材料的结晶质量和薄膜均匀性。

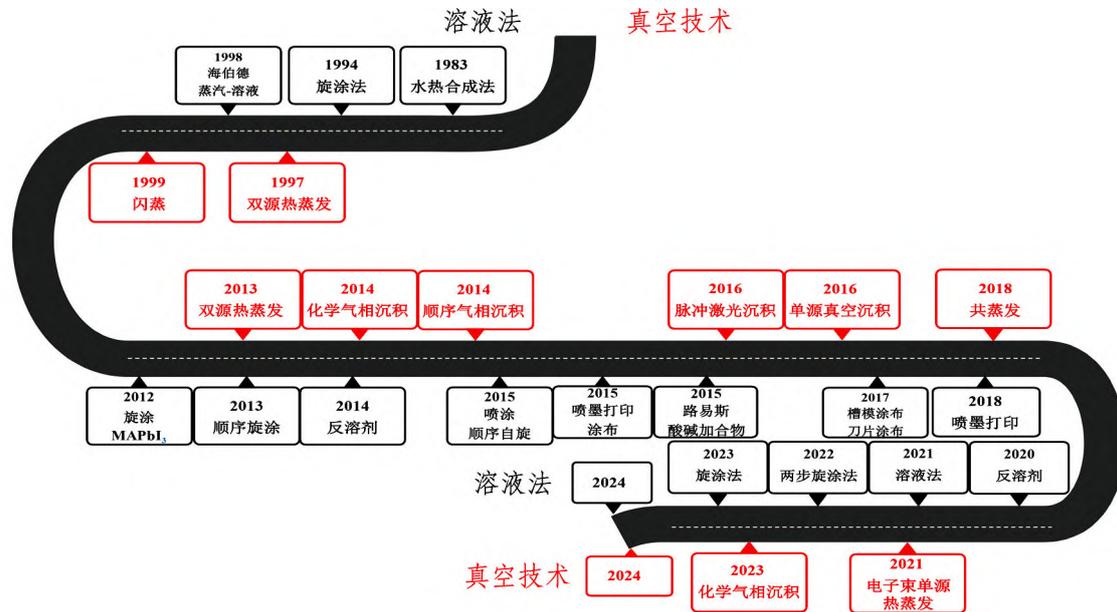


图1 金属卤化物钙钛矿材料制备工艺及发展进程

Fig.1 Metal halide perovskite material preparation process and development process

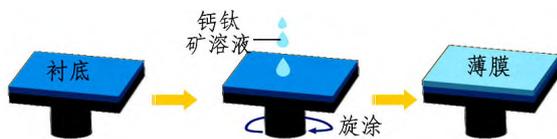


图2 一步溶液法

Fig.2 One-step solution method

2015年Eperon等<sup>[14]</sup>采用一步法沉积 $\text{CsPbI}_3$ 薄膜并应用于太阳能电池。这种方法将 $\text{CsI}$ 和 $\text{PbI}_2$ 溶解于 $\text{N,N}$ -二甲基甲酰胺(DMF)中,并通过旋涂技术将该溶液均匀地沉积到基底表面。为了去除溶剂并形成致密的薄膜,对基底进行了 $335\text{ }^\circ\text{C}$ 的退火处理。与此同时,该工作还探讨了通过在前驱体溶液中加入氢碘酸(HI)以提高 $\text{CsI}$ 和 $\text{PbI}_2$ 的溶解度,从而优化薄膜形成质量的可能性。

2016年,Farzaneh等<sup>[15]</sup>报道了一种采用溶胶-凝胶法制备碘化铯( $\text{CsI}$ )薄膜的新方法。这种方法利用溶胶-凝胶工艺的优势,通过前驱体溶液的混合、凝胶化和热处理,成功制备了具有优异结晶质量的碘化铯薄膜。实验结果显示,该薄膜在(110)方向上形成了具有优先取向的晶体结

构,表明其在这一方向上具有较高的结晶度和定向生长的倾向。这种优先取向的形成有助于提升材料的整体电学和光学性能。此外,该研究展示了溶胶-凝胶法的优势,包括工艺简单、成本低廉和可控性强,能够精确调节薄膜的厚度和成分,使其适应不同的应用需求。

对于 $\text{CsPbI}_3$ 薄膜的制备,一步法沉积技术同样存在与 $\text{CsPbBr}_3$ 薄膜制备类似的局限性,主要体现在薄膜的均匀性和结晶质量方面。为了克服这些问题,游经碧课题组提出了一种创新的方法,以获得更加均匀和平整的 $\text{CsPbI}_3$ 薄膜<sup>[16]</sup>。这种方法重点在于调控前驱体溶液的组成,特别是通过使用不同溶剂的混合体系,具体为二甲基亚砷(DMSO)和 $\text{N,N}$ -二甲基甲酰胺(DMF)。这种混合溶剂体系的选择基于DMSO和DMF两种溶剂的不同挥发特性和沸点差异,从而在旋涂沉积过程中对溶液的干燥速率和结晶过程进行有效控制。

## 1.2 两步溶液法

两步溶液法一般来说是先制备一层金属卤化物前驱膜,再将前驱膜与有机铵盐(或卤化铯)进

行反应得到钙钛矿薄膜。制备工艺所用设备与一步制备法基本相同,图3为两步溶液法的示意图。

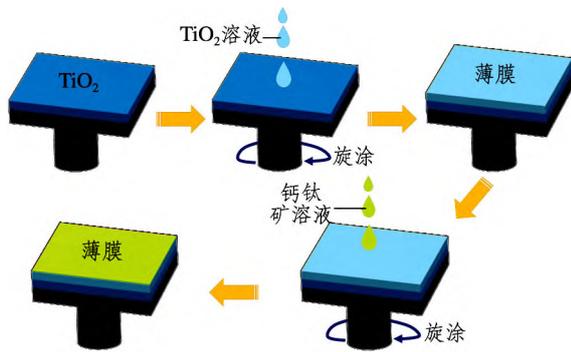


图3 两步溶液法

Fig.3 Two-step solution method

2013年 Burschka 等<sup>[17]</sup>报道了顺序沉积作为高性能钙钛矿敏化太阳能电池的途径,首先  $\text{PbI}_2$  从溶液中引入到纳米多孔二氧化钛薄膜中,随后通过将其暴露于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  溶液中转化为钙钛矿。这种技术大大提高了固态介观太阳能电池性能的可重复性,此方法构造的太阳能电池功率转换效率高达 15%。两步溶液法为制造光伏电池的制造提供新的机会,使其具有前所未有的功率转换效率和高稳定性。

2016年 Dias 等<sup>[18]</sup>报道了一种溶液处理的  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  薄膜用于可见光和红外光电探测器的方法,采用两步溶液法制备了  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  薄膜,实验表明  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  薄膜不仅是一种良好的太阳能吸收材料,还可用于红外光探测。该器件在  $286.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  时灵敏度为 5.72,在  $477.7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  时灵敏度为 27.16。

2022年,马书鹏等<sup>[19]</sup>深入研究了多步旋涂过程中  $\text{CsPbBr}_3$  无机钙钛矿的成膜机理,并通过两步溶液法成功制备了高质量的  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿薄膜。实验通过优化成膜步骤和反应条件,显著提升了钙钛矿薄膜的结晶质量和均匀性,减小了薄膜中缺陷和孔隙的密度,从而提高了薄膜的光电性能。利用改进后的成膜工艺制备的  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿太阳能电池,光电转换效率(PCE)从 5.32% 提升至 6.30%,显示了成膜工艺优化对器件性能的显著影响。

### 1.3 反溶剂法

反溶剂法的本质是一种常用的溶液法工艺,适用于制备钙钛矿薄膜和其他纳米晶材料。该方

法通过在溶液中加入不溶于目标物质的反溶剂来诱导晶体的快速结晶,避免了溶剂的缓慢挥发过程。反溶剂法的主要原理是利用溶剂和反溶剂的混溶性差异,快速降低溶液中溶质的溶解度,从而促使溶质快速成核和结晶。在钙钛矿薄膜的制备中,通常使用溶液涂覆法将钙钛矿前驱体涂布在衬底上,然后在特定时刻滴加反溶剂(如甲苯、氯仿等),促使钙钛矿材料均匀、快速地结晶成膜。图4为反溶剂法示意图。

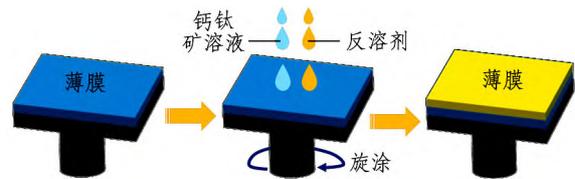


图4 反溶剂法

Fig.4 Anti-solvent method

2014年 Tidhar 等<sup>[20]</sup>在报道中指出反溶剂法是化学中使物质结晶最典型的方法之一。通过在衬底上自旋涂覆钙钛矿前驱体溶液时采用反溶剂滴技术,通过向溶解于纯二甲基甲酰胺(DMF)中的前体中缓慢加入异丙醇(IPA)蒸汽,成功制备出  $\text{MAPbBr}_3$  单晶材料,10~12 h 内形成大尺寸的立方钙钛矿晶体。

2015年,Shi 等<sup>[21]</sup>将该方法进行了推进,即用二氯甲烷(DCM)代替了 IPA,DCM 可以扩散到采用高级性但非高度配位溶剂的前驱体溶液中,缓慢的扩散是为了形成足够的表面积来实现生长。作者通过使用过量的 MAI( $m(\text{PbBr}_2) : m(\text{MAI}) = 1 : 3$ ) 钙钛矿的离子组成块从溶液中化学计量析出,产生高质量的毫米大小的单晶,并且表现出极低的缺陷密度( $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ cm}^{-3}$ )。该方法是第一次在反溶剂结晶之后生长单晶的  $\text{MAPbI}_3$ 。

2020年 Xiao 等<sup>[22]</sup>报道了通过钙钛矿带隙和互连层的工程处理,PCE 超过 20% 的全钙钛矿三结太阳能电池。采用一步反溶剂法制备了  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{0.9}\text{Br}_{2.1}$  的钙钛矿膜,通过开发与钙钛矿吸收剂溶液工艺相适应的互连层,获得了开路电压为 2.8 V、填充系数为 81.1%、效率为 20.1% 的单片全钙钛矿三结电池。

2021年 Cao 等<sup>[23]</sup>报道了一种通过氯苯/茛混合抗溶剂制备高效稳定的  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿太阳能电池的方法。在优化浓度下,氯苯/茛混合抗溶剂可使钙钛矿太阳能电池的功率转换效率提高到

19.42%, 比参考太阳能电池(17.09%)提高13.63%。功率转换效率达到了20.05%。

2021年Shan等<sup>[24]</sup>报道了一种操纵绿色溶剂处理钙钛矿太阳能电池的膜形态演变的方法。通过考察不同成分和不同抗溶剂处理下制备钙钛矿薄膜和退火钙钛矿薄膜的形貌演变,发现了不同的钙钛矿成分需要不同的抗溶剂来达到最佳的光伏性能,还发现了反溶剂会通过影响中间相来影响包晶薄膜。制备了性能最佳的器件PCE为21.5%、迟滞可忽略的绿色抗溶剂处理高性能太阳能电池,并进一步展示了完全绿色加工的器件,实现了19.5%的高PCE。

2023年Ge等<sup>[25]</sup>报道了一种通过2,2-偶氮二(2-甲基丁腈)中间相工程制备高效稳定钙钛矿太阳能电池的方法,提出了一种独特的中间相工程策略,即在PbI<sub>2</sub>和铵盐溶液中同时引入2,2-偶氮二(2-甲基丁腈)(AMBN)来调节钙钛矿的结晶。器件获得了超过25%的功率转换效率,稳定效率为24.8%。在≈55℃N<sub>2</sub>气氛下,在100mW·cm<sup>-2</sup>强度的1000h连续白光照射下,保持了96%的初始功率转换效率,表现了良好的运行稳定性。

#### 1.4 水热合成法

水热合成法是一种在高温高压条件下,利用水溶液中物质的化学反应来合成材料的方法。这种方法可以在100℃到1000℃的温度和1MPa到1GPa的压力范围内进行,因此可以合成许多在常温常压下难以合成的材料。这种方法具有产物纯度高、分散性好、粒度易控制的优点,并且可以通过控制反应条件来合成具有特定形貌和性能的材料。图5为水热合成法的制备流程图。



图5 水热合成法

Fig.5 Hydrothermal synthesis

2019年Sadok等<sup>[26]</sup>使用了CuCl<sub>2</sub>、3-氨基喹啉二盐酸盐等化学品,通过水热技术合成了[C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>]。用衍射仪进行数据收集、光

谱研究、测量热稳定性和相变以及不同温度下样品的电导率和介电性能。结果确认了有机基团和阴离子实体的存在,揭示了材料的光学带隙。通过阻抗谱分析了材料的电导率,确认了相变,并揭示了体积机制和晶界的贡献。成功利用水热合成法合成了低维混合铜卤化物[C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>]后发现该化合物在288和388K左右经历了两个连续的相变。化合物在单斜晶系空间群中结晶,具有由N-H/Cl氢键连接的有机阳离子和阴离子,形成了有趣的三维超分子框架。光学性质分析显示了3个不同的吸收峰,带隙能量值为4.61eV。

2022年Qiu等<sup>[27]</sup>通过水热法成功制备了4种毫米级尺寸的掺杂Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>单晶,这些单晶分别掺杂了Zr<sup>4+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Sb<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>离子,通过水热合成和沉淀合成两种不同的方法成功调节了掺杂剂的比例,从而实现全可见区域的多彩发光。实验发现Mn<sup>2+</sup>掺杂单晶通过自由激子能量转移过程。其他3种掺杂单晶通过与掺杂剂相关的自陷激子(STEs)发光动力学。Sb<sup>3+</sup>和Sn<sup>2+</sup>既可以作为发射体也可以作为敏化剂。所有样品在暴露于空气中3个月后仍然保持发光性能,显示出良好的稳定性。这是首次报道通过B位掺杂在0D铅卤化物钙钛矿中实现全可见区域发光的研究,为0D卤化物钙钛矿基发光材料的应用奠定了基础。

为了丰富材料的光电性能,2023年林君研究员带领他的团队通过水热法制备的两种铋掺杂的金属卤化物晶体:针状的RbCdCl<sub>3</sub>:Sb<sup>3+</sup>和块状的Rb<sub>4</sub>CdCl<sub>6</sub>:Sb<sup>3+</sup><sup>[28]</sup>。这两种材料可以在相同的化学计量比下同时合成,分别在320nm激发下产生蓝色(490nm)和黄色(560nm)发光。尤其在低温下,在自捕获激子和外在的掺杂剂诱导的自捕获激子(STEs)的共同作用下,RbCdCl<sub>3</sub>:Sb<sup>3+</sup>显示出双峰发射(460和560nm)。通过相同的反应器在相同的反应条件下产生了两种不同类型和形状的晶体:RbCdCl<sub>3</sub>:Sb<sup>3+</sup>和Rb<sub>4</sub>CdCl<sub>6</sub>:Sb<sup>3+</sup>,大大简化了合成过程,并为发光材料家族增加了新的成员。

## 2 真空技术沉积

相较于溶液方法,真空气相沉积生长技术具有清洁、无溶液污染、制备过程可控、与现有光伏生产技术兼容的优势,能够实现外延/准外延生长

并保证材料表面和界面的清洁和面积均匀性,有利于在多层结构器件中获得优良的界面结构,降低界面缺陷密度。此外,气相沉积过程中无极性溶剂的参与,可以有效避免溶剂对下层钙钛矿材料的破坏,适合制备多层膜结构的器件。更重要的是,气相沉积过程可实现纳米级厚度控制,大大提高了器件的重复性和稳定性。

## 2.1 共蒸发

热蒸发是最早被开发和广泛使用的物理气相沉积(PVD)技术,其原理为:原材料被加热蒸发,沉积在真空室中的一个或者多个石英衬底上<sup>[29]</sup>。热蒸发已经广泛应用于半导体行业,其中包括PV、大面积OLED和光电探测器等<sup>[30-32]</sup>。其中,常用的热蒸发方式包括共蒸发、顺序蒸发、单源蒸发等。

多源共蒸发是一种常用的蒸发方法,金属卤化物和铵盐同时蒸发和沉积<sup>[33]</sup>。该方法由5个基本过程组成,包括原料蒸发升华、空间传输、分子吸收和解吸、扩散到膜中以及前体反应和成核,原理如图6所示。

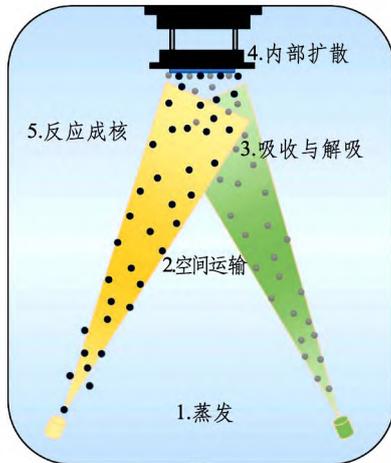


图6 共蒸发原理图

Fig.6 Co-evaporation schematic diagram

1997年,热共蒸发首次被设计用于将碘化铅( $\text{PbI}_2$ )和甲基碘化铵(MAI)从不同的来源升华到衬底上,以获得层状 $(\text{RNH}_3)_2\text{PbI}_4$ 钙钛矿以及三相甲基碘化铅( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 或 $\text{MAPbI}_3$ )膜<sup>[34]</sup>。在热共蒸发过程中, $\text{PbI}_2$ 和MAI分别加热升华,蒸气在衬底表面反应形成钙钛矿结构。这一工艺的优点在于能够独立调节每种前驱体的蒸发速率

和到达衬底的流量,从而精确控制薄膜的化学计量比和厚度。

2013年,Liu等<sup>[35]</sup>通过多元共蒸发技术,制造出由 $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 组成的钙钛矿薄膜。实验采用氯化铅( $\text{PbCl}_2$ )和甲基碘化铵(MAI)同时升华的方法,通过旋转水冷衬底,成功制备了厚度均匀、形貌良好的钙钛矿薄膜。通过调整两种源的蒸发速率来优化钙钛矿薄膜的组成,并使用平面结构器件实现了超过15%的PCE。

2019年,Li等<sup>[36]</sup>通过双源共蒸技术制备的铯铅溴全无机钙钛矿薄膜均匀致密、结晶度高、陷阱态密度低,构建的LED器件实现了稳定的蓝光发射,并证实了真空沉积的全无机钙钛矿薄膜具有更出色的热、紫外照射和水汽抵抗力及光谱稳定性。

2020年,新加坡南洋理工大学Annalisa Bruno团队利用MAI和碘化铅( $\text{PbI}_2$ )共蒸发制备了 $\text{MAPbI}_3$ 吸收层,证实了共蒸发 $\text{MAPbI}_3$ 大面积薄膜的可行性<sup>[37]</sup>。归功于热蒸发制备的钙钛矿膜致密且几乎无应变应力,该器件在85℃连续工作1000和3600h后,未封装的PSCs的PCE分别保持在初始PCE的95%和80%以上。

2022年,清华大学易陈谊团队报道了一种 $\text{PbCl}_2$ 介导的连续真空蒸发方法,制备的钙钛矿太阳能电池PCE高达24.4%,这一创新技术利用 $\text{PbCl}_2$ 作为辅助剂,在钙钛矿薄膜的生长过程中有效调控了薄膜的结晶质量和形貌<sup>[38]</sup>。通过精确控制真空蒸发的参数和薄膜沉积的过程,显著减少了钙钛矿薄膜中的缺陷和非辐射复合损失,从而大幅提升了电池的光电性能。2024年该团队通过开发新的空穴传输材料结合真空蒸镀钙钛矿薄膜实现了26.41%的钙钛矿太阳能电池PCE纪录<sup>[39]</sup>。这种新型空穴传输材料具有优异的电荷传输性能和稳定性,与真空蒸镀的钙钛矿薄膜形成了良好的界面接触,有效提高了电荷的分离和传输效率。

与多源共蒸发相比较而言,顺序蒸发法避免了前驱体分别蒸发或不在同一蒸发腔室内蒸发时相互干扰的风险。除此之外,顺序蒸发法可以更加精确地控制每种前体的膜厚度,并且制造出来的PSC的效率高于多源热蒸发制成PSC的效率。

2021年, Lee等<sup>[40]</sup>报道了一种创新的层到层沉积技术,用于制备高效钙钛矿太阳能电池。通

过依次蒸发 3 种前驱体材料:碘化铅( $\text{PbI}_2$ )、甲脒碘化物(FAI)和碘化铯( $\text{CsI}$ ),逐层构建钙钛矿薄膜。每种材料在沉积后会迅速形成薄膜层,整个沉积过程能够精确控制钙钛矿薄膜的组成和厚度,以确保最佳的光电性能。沉积结束,将组装好的薄膜在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  的真空环境中进行 30 min 的热退火。这一过程有助于促进薄膜的结晶,减少晶界和缺陷,提高钙钛矿层的结晶质量和电荷传输效率。通过这一系列优化操作,最终所得小面积钙钛矿太阳能电池的最高效率为 21.32%。

2022 年,易陈谊教授团队报道了一种创新的含 Cl 合金介导的顺序蒸发方法,用于制备高效钙钛矿太阳能电池<sup>[41]</sup>。该方法首先依次蒸发 3 种前驱体材料:氯化铅( $\text{PbCl}_2$ )、碘化铅( $\text{PbI}_2$ )和碘化铯( $\text{CsI}$ ),形成一个含有 Cl 合金的中间层。中间层的存在有助于在随后的加工步骤中改善薄膜的晶体结构和均匀性。随后,在真空条件下沉积甲脒碘化物(FAI)层,并在  $170\text{ }^\circ\text{C}$  的环境中进行热退火处理。热退火的过程不仅促进了 FAI 的扩散,还加速了钙钛矿的结晶形成,从而显著提高了钙钛矿薄膜的结晶质量和整体光电性能。该团队通过调整 Cl 的掺入量发现:Cl 的适量掺入能够显著优化薄膜的结晶质量,减少晶界缺陷,并增强电荷载流子的迁移率。随着 Cl 掺入量的变化,通过优化实验条件,成功实现了钙钛矿太阳能电池最高达 24.42% 的光电转换效率。

## 2.2 单源热蒸发

蒸发钙钛矿薄膜的化学计量对钙钛矿太阳能电池的光电性能至关重要。对于多源热蒸发来说,蒸发速率的正确比例难以控制;对于顺序蒸发来说,时间上难以保证,沉积不同的前体是相对来说非常耗时的。因此,针对此问题,研究者首先通过将前体混合,球磨成混合粉末,放置于真空室中;再通过加热或者电阻式加热的方式,在真空室中升华来制备钙钛矿层。此方法被称为单源热蒸发,与电子束蒸发的区别在于:电子束蒸发是通过电阻式加热为蒸发材料提供足够的能量。单源热蒸发的原理如图 7 所示。

刘生忠研究员团队开发了一种简单高效的方法,通过单次蒸发技术制备了高效的无机钙钛矿太阳能电池,其活性层为  $\text{CsPbBr}_3$ <sup>[42]</sup>。为了实现这一点,将碘化铯( $\text{CsBr}$ )和溴化铅( $\text{PbBr}_2$ )粉末按照一定比例混合并压制成片剂,作为蒸发源。

在高真空环境下,片剂被加热至  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,从而顺利升华并沉积到衬底上,形成均匀的  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜。这一方法简化了传统的多步沉积流程,提供了一种可控且稳定的薄膜制备技术。为了优化薄膜的光电性能,详细研究了  $\text{CsBr}$  和  $\text{PbBr}_2$  的物质的量比对最终薄膜质量和器件效率的影响。通过系统调整混合物中  $\text{PbBr}_2$  与  $\text{CsBr}$  的比例,试验发现:最佳的物质的量比可以显著改善薄膜的结晶质量和表面形态,减少缺陷和不均匀性,从而提高了太阳能电池的 PCE。最终,在优化条件下成功实现了 8.65% 的 PCE。

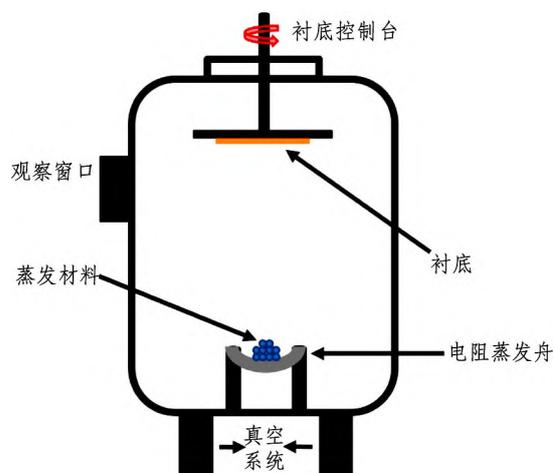


图 7 单源热蒸发原理图

Fig.7 Schematic diagram of single-source thermal evaporation

2021 年,张立春教授课题组针对纯相全无机钙钛矿  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  的制备难题,采用真空热蒸发法并利用  $\text{CuI}$  薄膜作为缓冲层,实现了高纯度、高质量、高度取向的  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  薄膜的外延生长,揭示了铜系钙钛矿薄膜的真空物理生长机理和硅基异质外延生长机制,为硅基全无机钙钛矿光电器件的制备提供了技术途径<sup>[43-45]</sup>。2024 年,该课题组通过调节  $\text{CsI}$  与  $\text{CuI}$  比例,制备了高稳定性的混相  $\text{Cs-Cu-I}$  薄膜,有效降低了材料缺陷密度并精确地控制薄膜的厚度<sup>[46]</sup>。在此基础上,制备了基于  $\text{Cs-Cu-I/n-Si}$  异质结的深紫外光电探测器,该探测器对于中波紫外波段具有良好的光谱选择性。

## 2.3 脉冲激光沉积技术

脉冲激光沉积技术(PLD)是一种生长高质量薄膜的技术,与真空热蒸发方法相比,PLD 技术能够实现与靶成分一致的薄膜生长,避免了热蒸

发技术中的组分偏离问题,可以利用单一靶源和完全干燥的方法沉积成分可控的钙钛矿薄膜<sup>[47]</sup>。另外 PLD 技术可以通过精确控制激光能量、激光脉冲频率等真空室外的参数,实现对成膜的形貌、结构、厚度等的精确控制,尤其适合制备成分复杂的钙钛矿薄膜。PLD 过程可分为 4 个步骤:(1)激光吸收和激光-靶相互作用,(2)等离子体羽流形成,(3)材料沉积,(4)成核和生长。PLD 的机理是复杂的,因为包括无电荷粒子、原子、离子、电子在内的各种高能粒子形成等离子体羽流并停留在衬底上<sup>[48]</sup>。图 8 为 PLD 技术示意图。

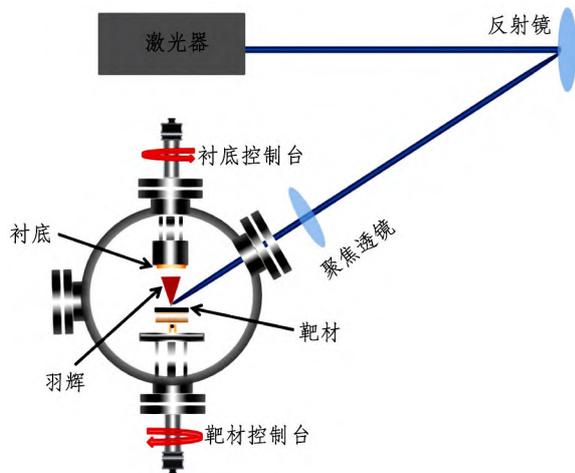


图 8 PLD 示意图

Fig.8 PLD schematic diagram

早在 2015 年, Bansode 等<sup>[49]</sup>首次利用 PLD 技术,采用离轴沉积方案成功制备了由  $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{3-x}$  和  $\text{MASnI}_3$  组成的多组分钙钛矿薄膜。利用这一创新方法,他们在早期工作中获得了 7.7% 的 PCE,为钙钛矿薄膜制备提供了新的思路。在后续研究中,文献<sup>[50]</sup>进一步优化了沉积过程,通过精确调整卤化铅和目标铵盐的摩尔比,精确控制材料成分和反应条件。此外,引入了  $\text{Ar}/\text{H}_2$  混合气体以在 PLD 过程中软化等离子体羽流中的自由基动量,减少了自由基的高能效应对薄膜沉积的负面影响。通过这些优化措施,薄膜的质量得到了显著提升,器件的 PCE 提高到了 10.9%。这些研究成果为未来进一步开发高效、稳定的钙钛矿太阳能电池奠定了基础,同时也为解决 PLD 沉积过程中常见的技术难题提供了宝贵的经验。

2019 年,张立春课题组首次成功利用 PLD 技

术制备了高稳定性的  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿薄膜材料<sup>[51]</sup>。这一突破性研究通过调节靶材的组成比例和控制衬底温度,探索了材料的真空异质外延生长工艺,有效降低了薄膜中的缺陷密度。该团队还利用 PLD 工艺成功制备出高质量的  $\gamma$  相  $\text{CsPbI}_3$  薄膜<sup>[44]</sup>,并表现出优良的结晶质量、致密的结构以及无明显孔洞的表面特征。这些薄膜材料被用于异质结光电探测器并展示出良好的光电探测性能,证明了通过 PLD 技术制备的钙钛矿薄膜在光电应用中的巨大潜力,为未来的光电探测器技术创新提供了新的思路 and 方向。

2021 年, Soto-Montero 等<sup>[52]</sup>创新性地利用单一靶材 ( $\text{PbI}_2 + \text{MAI}$ ) 脉冲激光沉积技术,在多种基底(如硅片、石英片和 ITO)上制备了  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿薄膜。这项研究在室温下进行,特别关注靶材成分和沉积参数(如真空度、靶材成分比等)对  $\text{MAPbI}_3$  薄膜的微观结构和性能的影响,为开发和探索更复杂的混合卤化物钙钛矿组合物提供了新的研究路径。这些成果展示了单一靶 PLD 技术在制备高质量钙钛矿薄膜中的潜力。该研究的创新在于采用单一靶材进行 PLD 沉积,不仅简化了工艺过程,还为开发更加复杂和高效的钙钛矿材料体系铺平了道路,具有重要的应用前景。

东南大学的徐庆宇团队在钙钛矿薄膜制备方面取得了显著进展<sup>[53]</sup>。他们首先利用 PLD 技术在介孔  $\text{TiO}_2$  基底上成功沉积了  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜,并获得了 6.32% 的光电转换效率。为了进一步优化薄膜的性能,该团队开发了一种两步连续 PLD 沉积方法<sup>[54]</sup>,能够制造具有可调节带隙的无机钙钛矿  $\text{CsPbI}_x\text{Br}_{3-x}$  ( $x=0,1,2,3$ ) 薄膜。这种方法通过调整两种前驱体的厚度,实现了对钙钛矿薄膜晶体尺寸的精确控制,使晶体尺寸可以在 40~150 nm 灵活调节。通过这些创新的工艺,不仅展示了 PLD 技术在无机钙钛矿材料制备中的广泛适用性,还为高效钙钛矿光电器件的开发提供了新的工艺路线。

## 2.4 化学气相沉积

化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 是一种用于在固体基板表面形成薄膜的材料制备技术,其基本原理是将气态的反应物(前驱体气体)引入反应室内,通过热分解、化学反应或等离子体增强的反应,使这些气态前驱物在基

板表面发生化学反应并沉积成所需的固态薄膜材料。CVD 系统由反应室、气体输送系统、温控系统、真空系统、排气和废气处理系统、控制系统 6

部分组成,其优点在于适合生长出纯度更高、质量更好的钙钛矿材料、沉积多样性以及可控性好等。图 9 为 CVD 的基本原理示意图。

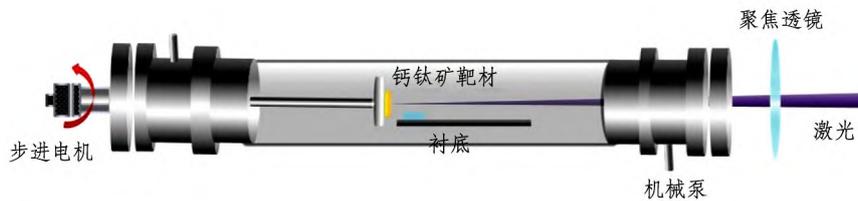


图 9 CVD 的基本原理示意图

Fig.9 Schematic diagram of the basic principle of CVD

2014 年,戚亚冰教授课题组首次引入了混合化学气相沉积(HCVD)法用于铵盐的沉积<sup>[55]</sup>。在这一方法中,他们在管式炉中利用 CVD 将甲胺碘(MAI)沉积到通过热蒸发或旋涂预制的  $\text{PbI}_2$  薄膜上。PCE 达到了 11.8%,并且表现出良好的稳定性。该课题组在 2019 年的研究中,进一步优化了 HCVD 工艺流程,提高了该方法的可扩展性<sup>[56]</sup>。研究表明,溅射的  $\text{SnO}_2$  电子传输层在 HCVD 过程中可能会受到损坏。为解决这一问题,在  $\text{SnO}_2$  界面上沉积了一层薄薄的 C60 作为保护层,从而制备了具有更好热稳定性的  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_{2.9}\text{Br}_{0.1}$  钙钛矿薄膜。通过这种改进方法,成功地在面积为  $91.8\text{ cm}^2$  的钙钛矿太阳能模块中实现了超过 10% 的 PCE。同年,该课题组创新性地采用光栅超声喷涂(ROSS)方法在沉积有机前驱体的过程中,通过 CVD 技术进一步沉积有机前驱体如甲胺碘(FAI)、甲胺溴(FABr)和甲胺氯(MACl)<sup>[57]</sup>。这种组合方法不仅提高了薄膜的均匀性和质量,还显著扩展了涂层的尺寸范围,克服了传统旋涂法或静态喷涂法在涂层尺寸上的局限性。更重要的是,该方法显著减少了铅前驱体的浪费,使铅损失几乎可以忽略不计,这对于降低材料成本和环境影响具有重要意义。通过这种优化的工艺成功制造了面积为  $12.0\text{ cm}^2$  的钙钛矿薄膜太阳能电池,并实现了 14.7% 的 PCE。

2021 年,张晓丹课题组采用 CVD 技术,在预先通过热共蒸发形成的  $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$  模板上沉积有机盐,成功制备了高质量的钙钛矿薄膜<sup>[58]</sup>。这种方法通过在气相中引入有机前驱物,使其与无机前驱模板反应,形成均匀且高度结晶的钙钛矿薄膜。研究发现,CVD 沉积的钙钛矿薄膜在织构化硅衬底上表现出优异的均匀性和结晶性。这种结

构有助于提高薄膜的光电性能,并减少薄膜中缺陷的产生。由于织构化硅衬底可以提供更多的界面面积和优异的光捕获能力,该工艺在制造叠层太阳能电池方面展示了巨大的潜力。这些研究表明,CVD 方法是一种灵活且高效的钙钛矿薄膜制备技术,特别适用于高性能叠层太阳能电池的生产。

### 3 总结与展望

本文主要介绍了金属卤化物钙钛矿材料的制备工艺及其在器件中的应用。目前,溶液法和真空气相沉积是制备金属卤化物钙钛矿材料的主要方法,广泛应用在太阳能电池、光电探测器及发光二极管等领域。对于溶液法,制备工艺中对溶液的质量和过程处理要求较高,并且对有毒溶剂的处理可能为生产过程增加大量的工艺成本。此外,溶液法制备出的材料易出现针孔、裂纹等缺陷。这些缺陷造成的电子缺陷态容易加剧载流子非辐射复合,大大降低载流子的寿命以及荧光产率,并导致电池开路电压的损失及光电转换效率的降低,严重影响器件的性能和稳定性。虽然真空气相沉积法具有无需溶剂、生长可控、速率可调等优势,是制备大面积均匀薄膜的成熟技术,但仍存在一些不足:如目前的工艺中很难排除蒸发源之间的相互干扰和精确监测多种源的蒸发速率,工艺重复性难以保证;此外,基于气相沉积的薄膜晶粒尺寸很难超过  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,且薄膜中存在大量的晶界和缺陷,与溶液法制备的薄膜的粒尺寸差距较大。因此,亟需提出更有效的气钙钛矿材料结晶调控策略,通过对钙钛矿结晶过程的深入研究,更深入地了解制备工艺及制备参数对钙钛矿材料性

能的影响,为实现大面积均匀性和工业兼容性光电器件提供更优质的钙钛矿材料。

#### 参考文献:

- [1] HAN D Y, WANG J, AGOSTA L, et al. Tautomeric mixture coordination enables efficient lead-free perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2023, 622 (7983): 493–498.
- [2] 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.
- [3] XUE J J, WANG R, CHEN X H, et al. Reconfiguring the band-edge states of photovoltaic perovskites by conjugated organic cations [J]. *Science*, 2021, 371(6529): 636–640.
- [4] BAGHERI M H, KHAN A A, SHAHZADI S, et al. Advancements and challenges in molecular/hybrid perovskites for piezoelectric nanogenerator application; a comprehensive review [J]. *Nano Energy*, 2024, 120: 109101.
- [5] ZHAO Y, MA F, QU Z H, et al. Inactive (PbI<sub>2</sub>)<sub>2</sub> RbCl stabilizes perovskite films for efficient solar cells [J]. *Science*, 2022, 377(6605): 531–534.
- [6] WANG H, ZHANG X, WU Q, et al. Trifluoroacetate induced small-grained CsPbBr<sub>3</sub> perovskite films result in efficient and stable light-emitting devices [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 665.
- [7] LEI L, DONG Q, GUNDOGDU K, et al. Metal halide perovskites for laser applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(16): 2010144.
- [8] NREL. Best research – cell efficiency chart [R/OL]. [2024–06–20]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [9] GOLDSTEIN J, LIN H, DECKOFF-JONES S, et al. Waveguide-integrated mid-infrared photodetection using graphene on a scalable chalcogenide glass platform [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3915.
- [10] WOODS-ROBINSON R, HAN Y B, ZHANG H Y, et al. Wide band gap chalcogenide semiconductors [J]. *Chemical reviews*, 2020, 120(9): 4007–4055.
- [11] SHIRYAEV V S, SUKHANOV M V, VELMUZHOV A P, et al. Core-clad terbium doped chalcogenide glass fiber with laser action at 5.38 μm [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, 567: 120939.
- [12] LI W, ROTHMANN M, ZHU Y, et al. The critical role of composition-dependent intragrain planar defects in the performance of MA<sub>1-x</sub>FA<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells [J]. *Nature Energy*, 2021, 6(6): 624–632.
- [13] LÜ S L, PANG S P, ZHOU Y Y, et al. One-step, solution-processed formamidinium lead trihalide (FAPbI<sub>(3-x)</sub>Cl<sub>x</sub>) for mesoscopic perovskite – polymer solar cells [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(36): 19206–19211.
- [14] EPERON G E, PATERNO G M, SUTTON R J, et al. Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(39): 19688–19695.
- [15] FARZANEH A, ABDI M R, SARAEI K R E, et al. The preparation of cesium-iodide thin films via sol – gel method for the detection of ionizing radiation [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, 78: 313–321.
- [16] WANG P Y, ZHANG X W, ZHOU Y Q, et al. Solvent-controlled growth of inorganic perovskite films in dry environment for efficient and stable solar cells [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2225.
- [17] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316–319.
- [18] DIAS S, KRUPANIDHI S B. Solution processed Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> thin films for visible and infrared photodetector applications [J]. *AIP Advances*, 2016, 6(2): 531–534.
- [19] 马书鹏, 林飞宇, 罗媛, 等. 多步旋涂过程中 CsPbBr<sub>3</sub> 无机钙钛矿成膜机理 [J]. *物理学报*, 2022, 71(15): 278–286.
- [20] TIDHAR Y, EDRI E, WEISSMAN H, et al. Crystallization of methyl ammonium lead halide perovskites: implications for photovoltaic applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(38): 13249–13256.
- [21] SHI D, ADINOLFI V, COMIN R, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6221): 519–522.
- [22] XIAO K, WEN J, HAN Q L, et al. Solution-processed monolithic all-perovskite triple-junction solar cells with efficiency exceeding 20% [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(9): 2819–2826.
- [23] CAO Y, LIU Z, LI W, et al. Efficient and stable MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells achieved via chlorobenzene/perylene mixed anti-solvent [J]. *Solar Energy*, 2021, 220: 251–257.
- [24] SHAN S Q, LI Y K, WU H T, et al. Manipulating the film morphology evolution toward green solvent-processed perovskite solar cells [J]. *SusMat*, 2021, 1(4):

- 537–544.
- [25] GE Y S, WANG H B, WANG C, et al. Intermediate phase engineering with 2,2-azodi (2-methylbutyronitrile) for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(23): 2210186.
- [26] SADOK I B H, HAJLAOUI F, KAROUI K, et al. Crystal structure, phase transitions, optical and electrical properties in a new Cu-halide organic-inorganic hybrid [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1186: 118–126.
- [27] QIU Y X, MA Z M, DAI G K, et al. Doped 0D  $\text{Cs}_4\text{PbCl}_6$  single crystals featuring full-visible-region colorful luminescence [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(16): 6227–6235.
- [28] HUANG D Y, ZHENG P, CHENG Z Y, et al. Metal halides  $\text{RbCdCl}_3: \text{Sb}^{3+}$  and  $\text{Rb}_4\text{CdCl}_6: \text{Sb}^{3+}$  with yellow and cyan emissions obtained via a facile hydrothermal process [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(46): 16390–16397.
- [29] DU P P, LI J H, WANG L, et al. Efficient and large-area all vacuum-deposited perovskite light-emitting diodes via spatial confinement [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4751.
- [30] LI Z Z, ZHOU F G, YAO H H, et al. Halide perovskites for high-performance X-ray detector [J]. *Materials Today*, 2021, 48: 155–175.
- [31] FAN Y, QIN H L, MI B X, et al. Progress in the fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film for solar cells [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(6): 643.
- [32] CAO N, ZHANG L C, LI X, et al. Self-powered deep ultraviolet photodetector based on p-CuI/n-ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterojunction with high sensitivity and fast speed [J]. *Optics Express*, 2024, 32(7): 11573–11582.
- [33] 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]. *Materials Today Advances*, 2022, 16: 100277.
- [34] ERA M, HATTORI T, TAIRA T, et al. Self-organized growth of PbI<sub>2</sub>-based layered perovskite quantum well by dual-source vapor deposition [J]. *Chemistry of materials*, 1997, 9(1): 8–10.
- [35] LIU M Z, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395–398.
- [36] LI J H, DU P P, LI S R, et al. High-throughput combinatorial optimizations of perovskite light-emitting diodes based on all-vacuum deposition [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(51): 1903607.
- [37] LI J, WANG H, CHIN X Y, et al. Highly efficient thermally co-evaporated perovskite solar cells and mini-modules [J]. *Joule*, 2020, 4(5): 1035–1053.
- [38] XIONG Z, CHEN X, ZHANG B, et al. Simultaneous interfacial modification and crystallization control by biguanide hydrochloride for stable perovskite solar cells with PCE of 24.4% [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(8): 2106118.
- [39] ZHOU J J, TAN L G, LIU Y, et al. Highly efficient and stable perovskite solar cells via a multifunctional hole transporting material [J]. *Joule*, 2024, 8(6): 1691–1706.
- [40] LEE J H, KIM B S, PARK J, et al. Opportunities and challenges for perovskite solar cells based on vacuum thermal evaporation [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(20): 2200928.
- [41] LI H, ZHOU J J, TAN L G, et al. Sequential vacuum-evaporated perovskite solar cells with more than 24% efficiency [J]. *Science Advances*, 2022, 8(28): eabo7422.
- [42] LI J, GAO R R, GAO F, et al. Fabrication of efficient  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite solar cells by single-source thermal evaporation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 818: 152903.
- [43] ZHOU X Y, ZHANG L C, HUANG Y, et al. Enhanced responsivity of  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  based UV detector with CuI buffer-layer grown by vacuum thermal evaporation [J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(20): 2100889.
- [44] LI X X, ZHANG L C, ZHOU X Y, et al. Deep-ultraviolet photodetector based on pulsed-laser-deposited  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  films/n-Si heterojunction [J]. *Optics Letters*, 2021, 46(17): 4252–4255.
- [45] LI X X, ZHANG L C, ZHENG Q Y, et al. Cesium copper iodide perovskite nanoscale-thick films with tunable photoluminescence for white light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 5(1): 917–924.
- [46] DAN T, HE S L, ZHANG L C, et al. Highly stable mixed-phase Cs-Cu-I films with tunable optoelectronic properties for UVB photodetector applications [J]. *Optics Express*, 2024, 32(6): 9227–9236.
- [47] LI H, LIU M Z, LI M C, et al. Applications of vacuum vapor deposition for perovskite solar cells: a progress review [J]. *IEnergy*, 2022, 1(4): 434–452.
- [48] SMIRNOV Y, SCHMENGLER L, KUIK R, et al. Scalable pulsed laser deposition of transparent rear electrode for perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(2): 2000856.
- [49] BANSODE U, NAPHADE R, GAME O, et al. Hybrid

- perovskite films by a new variant of pulsed excimer laser deposition; a room-temperature dry process [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(17): 9177–9185.
- [50] BANSODE U, OGALE S. On-axis pulsed laser deposition of hybrid perovskite films for solar cell and broadband photo-sensor applications [J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121(13): 133107.
- [51] HUANG Y, ZHANG L C, WANG J B, et al. Growth and optoelectronic application of CsPbBr<sub>3</sub> thin films deposited by pulsed-laser deposition [J]. Optics Letters, 2019, 44(8): 1908–1911.
- [52] SOTO-MONTERO T, SOLTANPOOR W, KRALJ S, et al. Single-source pulsed laser deposition of MAPbI<sub>3</sub> [C] // IEEE Conference Photovoltaic Specialists, 2021.
- [53] WANG H, WU Y, MA M Y, et al. Pulsed laser deposition of CsPbBr<sub>3</sub> films for application in perovskite solar cells [J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(3): 2305–2312.
- [54] JIN X, SONG S X, LIU Z, et al. High-stability patterned CsPbI<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> thin films with tunable crystal size prepared by solid-phase reaction [J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(24): 2101175.
- [55] LEYDEN M R, ONO L K, RAGA S R, et al. High performance perovskite solar cells by hybrid chemical vapor deposition [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(44): 18742–18745.
- [56] QIU L B, HE S S, JIANG Y, et al. Hybrid chemical vapor deposition enables scalable and stable Cs-FA mixed cation perovskite solar modules with a designated area of 91.8 cm<sup>2</sup> approaching 10% efficiency [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(12): 6920–6929.
- [57] JIANG Y, REMEIK A M, HU Z H, et al. Negligible-Pb-waste and upscalable perovskite deposition technology for high-operational-stability perovskite solar modules [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(13): 1803047.
- [58] LIU J J, SHI B, XU Q J, et al. Crystalline quality control in sequential vapor deposited perovskite film toward high efficiency and large scale solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 233: 111382.

## Research Progress on the Fabrication Processes of Metal Halide Perovskite Materials

CAI Xinyan

(Shandong Institute of Scientific and Technical Information, Jinan 250101, China)

**Abstract:** Metal halide perovskites have become a research hotspot in the field of photovoltaics and optoelectronic devices due to their excellent optoelectronic properties, such as high light absorption coefficient, long carrier diffusion length, and tunable bandgap. The fabrication processes and parameters directly influence material quality and determine the performance and stability of devices. In recent years, researchers have successfully fabricated metal halide perovskite materials with high crystallinity and low defect density by optimizing fabrication methods and conditions, applying them in various optoelectronic devices, such as solar cells, photodetectors, and light-emitting diodes, achieving significant performance improvements. This review summarizes the research progress in the fabrication of perovskite materials using different methods, compares and analyzes the characteristics of various fabrication processes, and discusses strategies to optimize film formation by adjusting process parameters. With the continuous improvement of fabrication techniques and diversification of material systems, the quality of perovskite materials can be further enhanced, bringing the commercialization of perovskite devices closer to realization.

**Keywords:** metal halide perovskite; fabrication processes; solution method; vacuum technology

(责任编辑 李秀芳)