综 述

DOI: 10.15541/jim20230448

大面积有机–无机杂化钙钛矿薄膜及其光伏应用研究进展

张 慧[1,2], 许志鹏[1,2], 朱从潭[1,2], 郭学益[1,2], 杨 英[1,2]
(中南大学 1. 冶金与环境学院; 2. 有色金属资源循环利用湖南省重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 有机–无机杂化钙钛矿太阳能电池具有制备成本低、光电转换效率(Photoelectric Conversion Efficiency, PCE)高的巨大优势, 显示出广阔的商业化前景。经过十几年的深入研究, 钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells, PSCs)的实验室器件(＜1 cm^2)、大面积器件(1~10 cm^2)、迷你模组级器件(10~800 cm^2)和模组级器件(＞800 cm^2)的最高认证 PCE 已分别提升至 26.10%、24.35%、22.40%和 18.60%。随着 PSCs 面积扩大, PCE 急剧下降, 这主要是因为制备方法的局限性，难以获得高质量的大面积钙钛矿薄膜。实验室器件常采用的旋涂法难以应用到实际生产中, 目前大面积钙钛矿薄膜的制备方法主要有刮涂法和狭缝涂布法, 但其存在薄膜成核结晶过程难以精确控制等问题。本文从大面积有机–无机杂化钙钛矿薄膜的制备方法入手, 介绍了大面积钙钛矿层成膜机制及薄膜质量提升策略。最后, 对未来高 PCE、高稳定性的大面积 PSCs 的制备技术和应用进行了展望, 旨在对高性能的大面积 PSCs 研究提供有益参考。

关 键 词: 钙钛矿薄膜; 钙钛矿太阳能电池; 大面积; 成膜控制; 综述

中图分类号: TQ174　**文献标志码:** A　**文章编号:** 1000-324X(2024)05-0457-10

Progress on Large-area Organic-inorganic Hybrid Perovskite Films and Its Photovoltaic Application

ZHANG Hui[1,2], XU Zhipeng[1,2], ZHU Congtan[1,2], GUO Xueyi[1,2], YANG Ying[1,2]
(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Hunan Key Laboratory of Nonferrous Metal Resources Recycling, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Recently, organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have demonstrated a broad commercial prospect due to their high photoelectric conversion efficiency (PCE) and low fabricating costs. During the past decades, the highest reported PCE of small-area (<1 cm^2) perovskite solar cells (PSCs) rose to 26.10%, and those of large-area (1–10 cm^2), mini-module level (10–800 cm^2) and module level (>800 cm^2) PSCs increased to 24.35%, 22.40% and 18.60%, respectively. The performance of PSCs decreases dramatically with the area increasing due to limitation of the deposition method and the poor quality of large-area perovskite films. Spin-coating method is not

收稿日期: 2023-09-28; **收到修改稿日期:** 2023-12-15; **网络出版日期:** 2024-01-08
基金项目: 国家重点研发计划(2023YFC3906103); 湖南省自然科学基金面上项目(2022JJ30757); 清远市创新创业科研团队项目(2018001)
National Key R&D Program of China (2023YFC3906103); Hunan Provincial Natural Science Foundation (2022JJ30757); Qingyuan Innovation and Entrepreneurship Research Team Program (2018001)
作者简介: 张 慧(2001–), 女, 硕士研究生. E-mail: 223512181@csu.edu.cn
ZHANG Hui (2001–), female, Master candidate. E-mail: 223512181@csu.edu.cn
通信作者: 杨 英, 教授. E-mail: muyicaoyang@csu.edu.cn
YANG Ying, professor. E-mail: muyicaoyang@csu.edu.cn

suitable for actual industrial production, while the scalable deposition methods including blade-coating and slot-die coating still face the difficulty of precisely controlling nucleation and crystallization of the perovskite films with large area. This review summarized preparation methods of large-area perovskite films, and discussed the film-forming mechanism and strategies for high-quality perovskite films. Finally, relevant outlooks on technologies and applications for large-area PSCs with high performances and stabilities were analyzed. This review is expected to provide insights on the research of large-area PSCs with high performance.

Key words: perovskite film; perovskite solar cell; large area; film-forming control; review

近年来钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells, PSCs)发展迅速，目前单结小面积有机–无机杂化 PSCs 的光电转换效率(Photoelectric Conversion Efficiency, PCE)已经达到 26.10%[1]，大面积(1~10 cm^2)器件最高认证 PCE 为 24.35%。并且与不同种类 PSCs、硅电池组装的叠层器件可以进一步突破单结太阳能电池的限制，如 PSCs/PSCs 叠层太阳能电池(1.04 cm^2)最高认证 PCE 已达 28.20%，PSCs/Si 叠层太阳能电池(1 cm^2)最高认证 PCE 为 33.70%，极具发展潜力[2]。但大面积 PSCs 和 Si 太阳能电池仍有差距，Bu 等[3]采用全涂布方式制备的钙钛矿模组级器件(205 cm^2)PCE 为 15.30%，而最新产业级硅电池(274 cm^2)的 PCE 已达 26.81%[4]。由此看出 PSCs 的产业化发展需要侧重于改进大面积器件性能，从而提高其市场竞争力。

大面积 PSCs 性能大幅度下降主要是因为大面积衬底下难以控制薄膜均匀性，PSCs 的 PCE 损失率约为 $1.4\times10^{-2}\%\cdot cm^{-2}$，分别是晶体硅($1.7\times 10^{-4}\%\cdot cm^{-2}$)和薄膜技术($\sim4\times10^{-3}\%\cdot cm^{-2}$)的 82 倍和 3.5 倍[5-6]。为了改善 PSCs 面积扩大导致性能急剧下降的问题，国内外研究学者进行了许多探索，尤其是对于 PSCs 核心层钙钛矿层的优化主要包括以下方面：1)针对旋涂法溶剂浪费严重、薄膜不均匀的问题，提出了各种大面积溶液涂布方法和气相沉积方法；2)为了提高薄膜的均匀性，调控钙钛矿前驱液，如钙钛矿吸光材料 ABX_3 组分工程、前驱液溶剂优化、添加剂工程等。

为了制备高性能的大面积 PSCs，首先需要将面积扩大造成的效率损失最小化，才能更有利于后续制备模组级器件。因此，本文从大面积 PSCs 结构、可扩展沉积方法、大面积钙钛矿层成膜机制这三个方面入手，针对改善钙钛矿薄膜质量的研究进展进行综述，主要包括组分工程、溶剂工程、添加剂工程三种主流优化措施。本文旨在总结大面积高性能 PSCs 的关键技术和作用机制，为 PSCs 产业化发展提供支撑。

1 大面积钙钛矿太阳能电池

大面积 PSCs 的器件结构和工作原理与小面积器件相同，基本理论基础都是 PN 结的光生伏特效应[6]。

1.1 器件结构

PSCs 由五个功能层组成：透明导电基底、电子传输层(Electron Transfer Layer, ETL)、钙钛矿层、空穴传输层(Hole Transfer Layer, HTL)和背电极。单结 PSCs 主要包括介孔结构、平面结构，其中平面结构又分为正式结构和反式结构两类。经典的介孔结构是采用 TiO_2 作为电子传输层，其优势在于具有巨大的比表面积，制备工艺相对简单，但 TiO_2 需高温沉积，不但成本高，而且还限制了其在柔性和叠层器件上的应用，这一因素大大阻碍了介孔结构的发展[7-8]。

相比于介孔结构器件，平面结构的 PSCs 没有使用介孔骨架，而是将钙钛矿层与两侧的 p 型半导体和 n 型半导体直接接触，这避免了介孔骨架对电池制备工艺的限制，简化了电池结构，使 PSCs 在材料体系、制备工艺等方面得到了显著的应用拓展，并且有助于实现 PSCs 在柔性等功能化器件方面的应用[9]。因此，相比于介孔结构 PSCs，平面型 PSCs 虽然发展较晚，但得到了更广泛的研究。

其中，反式 PSCs 可以制备叠层电池，具有低温可加工性和良好的稳定性，是大面积 PSCs 商业化发展的重要方向[10]。目前，反式 PSCs 最高 PCE 已经突破 25%[11]，但仅局限于小面积器件。Wu 等[12]制备的反式 PSCs 在大面积(1 cm^2)器件上实现了 23.12%的高效率，但仍是采用旋涂法制备钙钛矿层，进一步扩大制备面积时难以继续保持高效率，且高效 PSCs 大多使用有机空穴传输层，制备成本和稳定性仍无法满足商业化要求[13-14]。

1.2 一步法和两步法

一步法是直接配制钙钛矿前驱液进行沉积，再利用滴加反溶剂或者气淬的方法提高溶质的过饱和度以萃取结晶[15]。一步法的难点在于实际操作过程

中成膜条件非常敏感, 形貌控制难度大, 但其工艺简单, 在实际研究中应用十分广泛。Li 等[16]在刮涂过程中将基底温度从 25 ℃提高至 150 ℃, 制备得到的 PSCs 的 PCE 从 7.20%提升至 18.74%, 进一步制备的大面积 PSCs(1 cm^2)的 PCE 为 17.06%。研究发现器件 PCE 提升的关键在于室温下刮涂钙钛矿层需经历中间相, 而温度升高之后能使 $MAPbI_3$ 钙钛矿直接结晶, 从而获得高质量、大晶粒的致密钙钛矿薄膜, 这一研究阐述了刮涂过程对钙钛矿材料相变的影响。而高温基底在实际刮涂中, 难以确保大面积基底温度的均一性, 因此近年来许多报道致力于室温刮涂。Bu 等[3]采用甲基氯化铵(MACl)作为钙钛矿前驱液添加剂, 抑制了钙钛矿薄膜生长过程中中间相的形成, 同时降低了钙钛矿光活性相的形成能垒, 室温下刮涂得到了大面积(22.4 cm^2)甲脒铯基 PSCs, 其 PCE 达到 21.4%。

两步法通常是先沉积卤化铅, 然后沉积有机盐溶液, 再通过热退火使其从上到下反应完全, 整个过程相比于一步法可控性更好、重复性更高。其中如何得到多孔的碘化铅层十分关键。根据研究报道, 高沸点、低饱和蒸气压、强络合能力、低溶解度的溶剂可以在碘化铅退火过程中从薄膜内快速挥发, 从而产生多孔结构。Zhang 等[17]采用 *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)/4-叔丁基吡啶(tBP)溶剂体系刮涂得到的 PbI_2 薄膜在退火后生成多孔结构, 25 cm^2 微型模组级 PSCs 的 PCE 达到 16.54%。Wen 等[18]采用 DMF/四甲基亚砜(THTO)溶剂体系也得到了多孔 PbI_2 薄膜, 25 cm^2 微型模组级器件的 PCE 达到 18.65%。这种多孔结构不但提供了连续通道, 而且增大了反应面积, 有利于第二步扩散反应。Tan 等[19]采用优先蒸镀 PbI_2 和 CsI, 得到固态多孔的薄膜层, 然后在基底上旋涂有机卤化铵溶液, 制备的微型模组级叠层器件(16 cm^2)的 PCE 达到 20.0%, 所得到的 PSCs 运行 1000 h 后保持其初始 PCE 的 90%, 且该制备方法的重现性较好。

1.3　可扩展沉积方法

小面积(＜1 cm^2)器件的各功能层通常使用旋涂法制备, 旋涂法通过高速旋转得到均匀薄膜, 沉积过程中约 90%溶液被浪费, 且随着沉积基底放大, 旋涂过程中“咖啡环”效应会更加严重, 出现中间溶液多而周围溶液少的现象, 不适用于制备大面积 PSCs 和工业化生产[20]。针对此问题, 研究人员在制备大面积 PSCs 或者模组级器件时提出了许多可扩展沉积方法, 如图 1 所示, 主要包括溶液涂布法(刮涂法、狭缝涂布法、棒涂法、喷墨打印法、丝网印刷法)和气相沉积法(蒸镀法、双源共蒸法), 为了提高薄膜均匀性还提出了真空闪蒸法与溶液涂布法联用。

刮涂法、狭缝涂布法、棒涂法(图 1(a~c))相似度极高, 都是利用刮刀或刮棒将溶液均匀地分散到基底上[21]。由于其操作简单、工艺参数可调、原料利用率高, 在实际研究中应用十分广泛。

喷墨打印法(图 1(d))是通过精确的数字控制, 将钙钛矿前驱液喷射出的墨滴沉积在衬底上, 然后形成具有所需图案的液膜, 最后经过后处理固化。该方法对原料利用率高, 具有精确的数字控制和图案化功能, 是一种非常有前景的打印技术, 主要难点在于墨滴的控制和钙钛矿成核结晶过程的调控[22]。

丝网印刷法(图 1(e))是通过刮刀将前驱液挤压到丝网衬底上, 然后抽离拉伸的丝网后形成大量液滴, 这些液滴流动形成湿膜, 该方法需要高黏度的钙钛矿前驱液。Chen 等[23]利用甲基乙酸离子液体配制了一种黏度可调的钙钛矿前驱液, 所制备的小面积(0.05 cm^2)PSCs 的 PCE 为 20.52%, 与旋涂器件(20.13%)相似, 但扩大制备面积得到的 1 cm^2 器件的 PCE 为 18.12%, 相比于旋涂得到的器件(12.52%)有很大提升, 证明了该方法的可扩展性。丝网印刷法对钙钛矿前驱液的利用率接近 100%, 而且该制备方法在沉积钙钛矿薄膜过程中不受环境湿度影响, 极具发展潜力。

气相沉积法不需要使用溶剂, 通过真空蒸镀的方法沉积钙钛矿薄膜。目前主要应用包括双源共蒸[24](图 1(f))和连续气相沉积[25], 该方法重现性高, 但是固固反应较难充分扩散, 且需要长时间保持真空, 成本较高, 其实际应用受到限制。

真空闪蒸法(VASP)先通过溶液涂布法将液膜沉积在基底上, 然后将基底置于真空室去除多余的有机溶剂, 促进钙钛矿中间相快速结晶, 具体步骤如图 1(g)所示。Li 等[26]采用 VASP 后处理制备得到钙钛矿薄膜, 在 1 cm^2 薄膜上取均匀 9 个点进行原子力显微镜测试, 这 9 个点粗糙度的均方根值均为(30±5) nm, 反映了 VASP 技术在钙钛矿薄膜形态控制方面具有良好的可扩展性。真空闪蒸法能替代反溶剂和气淬策略, 与刮涂法、狭缝涂布法等多种溶液涂布方法配合使用, 可得到均匀、致密的钙钛矿薄膜。

不同的大面积钙钛矿薄膜沉积技术有各自不同的特点, 相应方法制备的 PSCs 性能对比如表 1 所示。综上, 溶液涂布法很有可能成为未来沉积大面积钙钛矿薄膜的有效手段, 无论是采用哪种沉积方法, 关键是得到更高质量的钙钛矿薄膜, 减小器件在面积扩大时候的效率损失。

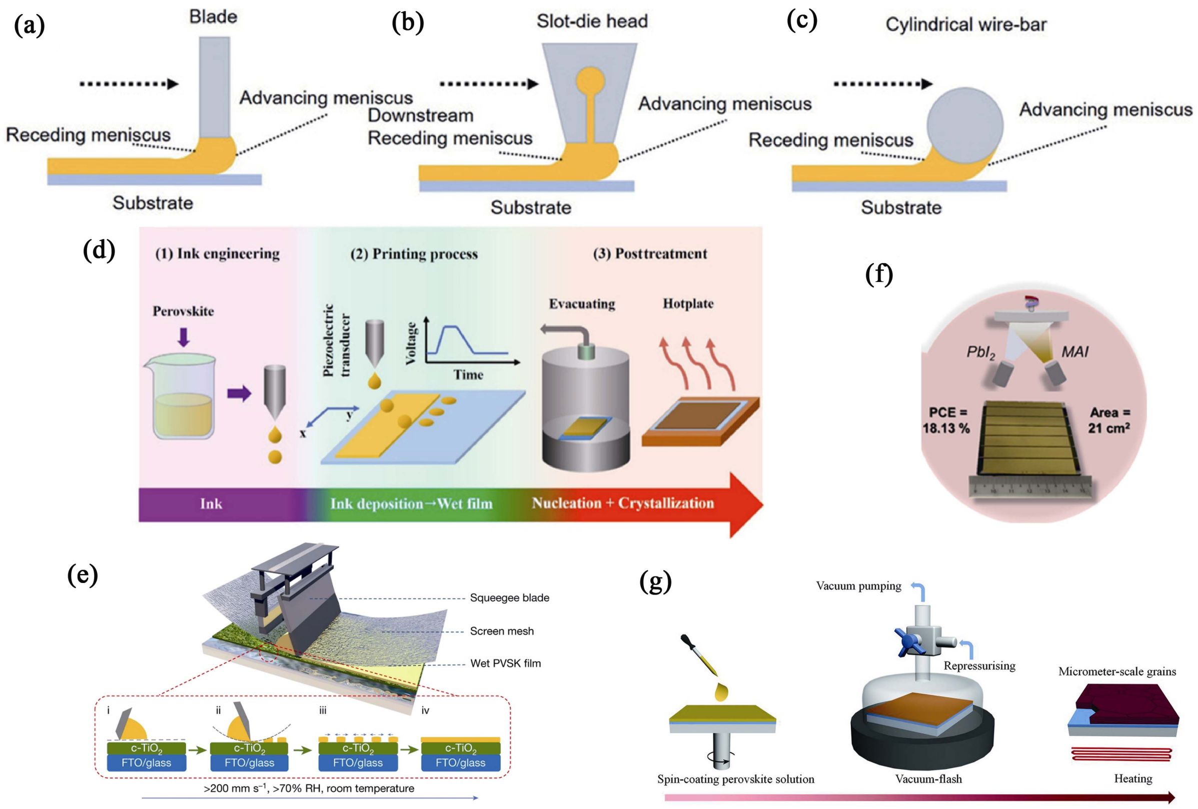

图 1　大面积 PSCs 的可扩展沉积方法示意图

Fig. 1　Scalable-deposition techniques of large-area PSCs

(a) Blade-coating; (b) Slot-die coating; (c) Bar coating[21]; (d) Inkjet printing[22]; (e) Screen printing[23]; (f) Co-evaporation[24]; (g) Vacuum flash-assisted solution process (VASP)[26]

表 1　不同大面积(≥1 cm^2)钙钛矿层组成、沉积方法和相应 PSCs 的性能总结

Table 1　Summary of large area (≥1 cm^2) perovskite layer composition, deposition techniques and corresponding PSCs performance

Perovskite layer composition	Deposition technique	V_{OC}/V	J_{SC}/(mA·cm^{-2})	FF/%	PCE/%	Area/cm^2	Ref.
$FA_{0.88}Cs_{0.12}PbI_3$	One-step blade-coating	1.00	21.21	72	15.30	205	[3]
$MAPbI_3$	One-step blade-coating	1.08	23.17	68	17.06	1	[16]
$FAPbI_3$	Two-step blade-coating	6.71	3.47	71	16.54	25	[17]
$FAPbI_3$	Two-step blade-coating	6.65	3.72	75	18.65	25	[18]
(FACs)Pb(IBr)	Vacuum evaporation+blade-coating	1.20 4.72	24.42 5.59	82 76	24.03 20.02	1 16	[19]
$FA_{0.15}MA_{0.85}PbI_3$	Screen printing	1.10	23.93	69	18.12	1	[23]
$MAPbI_3$	Co-evaporation	6.71	3.68	73	18.13	21	[24]
$FA_{0.81}MA_{0.15}PbI_{2.51}Br_{0.45}$	Two-step spin-coating+VASP	1.14	23.19	76	20.38	1	[26]
$FA_{0.995}MA_{0.005}Pb(I_{0.995}Br_{0.005})_3$	Vacuum evaporation+spin-coating	1.18	24.55	77	22.26	1	[30]

FA: formamidinium; MA: methylamine; V_{OC}: open-circuit voltage; J_{SC}: short-circuit current density; FF: fill factor

2　大面积有机–无机杂化钙钛矿体系成膜控制

优化钙钛矿薄膜的重要基础是深刻理解钙钛矿薄膜的成膜机制，然后在此基础上通过组分、溶剂和添加剂工程调控钙钛矿前驱液，控制大面积钙钛矿成膜的结晶过程，从而制备出大面积、均匀、高质量的钙钛矿薄膜。

2.1　大面积钙钛矿层成膜机制

图 2(a)中的 LaMer 模型描述了钙钛矿结晶的 3 个阶段，其中 C_S 是钙钛矿前驱液的过饱和浓度[5]。当钙钛矿前驱液在预制备基底沉积时，得到呈现溶液态的液膜，即阶段 I；随着溶剂挥发，钙钛矿液

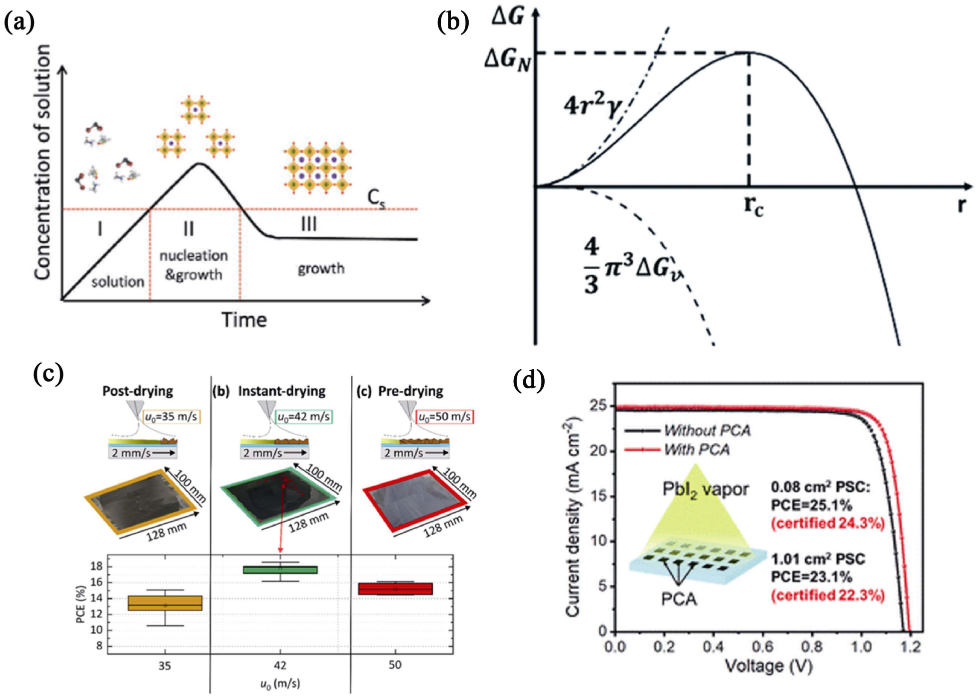

图 2　钙钛矿层的成膜机制

Fig. 2　Film-forming mechanism of perovskite layer

(a) LaMer model for nucleation and growth of perovskite films[5]; (b) Relationship between volumetric and interfacial energy for the energy barrier to form a nucleus[28]; (c) Photographs and PCEs of PSCs from devices fabricated on test areas of the respective substrates (>100 cm^2) (u_0: speed of air knife)[29]; (d) *J–V* curves of perovskite crystal array (PCA) treated PSCs[30]

膜的浓度逐渐增大至 C_S, 其内部伴随成核与生长过程, 即阶段II; 当热处理薄膜时, 溶质的消耗速率超过溶剂的蒸发速率, 溶液浓度又降低到 C_S 以下, 此时是阶段III, 液膜内只有晶核在生长[27]。图 2(b)从热力学角度描述了表面吉布斯自由能 ΔG_N、每个晶核的吉布斯自由能 ΔG_V 与临界成核半径 r_c 之间的关系, 溶剂挥发过程中, ΔG_N 会一直增加, 直至生成固态的晶核, 整体的吉布斯自由能会降低[28]。

阶段II过程中初次到达 C_S 的时间和成核位点的均匀性十分关键。Geistert 等[29]调整气淬时间和气刀流速, 在超过 100 cm^2 基底上制备的小面积器件(~0.1 cm^2)的平均 PCE 为 18.2%, 放大后制备的迷你模组级器件(5 cm×5 cm)的平均 PCE 超过了 17%(图 2(c)), 器件面积放大时 PCE 损失极小, 该方法为狭缝涂布法规模化体系提供了理论指导。Shen 等[30]用模板遮盖基底得到规则排布的晶核(图 2(d)), 用此方法制备的钙钛矿晶体薄膜的最大晶粒尺寸>4 μm, 平均晶粒尺寸>3 μm, 大面积(1 cm^2) PSCs 的 PCE 达到 22.3%, 这说明均匀的成核位点有利于制备大面积、大晶粒的钙钛矿薄膜。

2.2　钙钛矿前驱液组分工程

钙钛矿材料的结构通式是 ABX_3, 如图 3(a)所示，A 通常指离子半径较大的阳离子, 常用的无机离子有 Cs^+, 有机离子有甲胺基 MA^+、甲脒基 FA^+; B 通常为 Pb^{2+}和 Sn^{2+}; X 通常是指 I^-、Br^-、Cl^-等卤素阴离子, 目前高效率 PSCs 均为有机–无机杂化钙钛矿体系[31]。有机–无机杂化钙钛矿体系中 MA 体系研究较早, $MAPbI_3$ 的容忍因子为 0.91, 而 $FAPbI_3$ 的容忍因子为 0.99, 对应更完美的晶体结构, $FAPbI_3$ 的禁带宽度为 1.48 eV, 光电性能更好[32], 因此目前研究重点正在从 MA^+转向 FA^+。

但同时 MA^+、FA^+离子半径较大, 容易引起晶格内原子尺度应变, 针对此问题常需要掺杂较小的阳离子 Cs^+[33]。如图 3(b)所示, Liu 等[34]通过调节 $MAPbI_3$ 体系中 Cs 的掺杂比例, 将迷你模组级 PSCs(30.24 cm^2)的 PCE 从 18.26%提升至了 21.08%。如图 3(c)所示, Xiao 等[35]基于刮涂法调节 $FAPbI_3$ 体系中 Cs 的掺杂比例, 大幅度提高了钙钛矿薄膜的结晶度。由于钙钛矿材料可能的组合有很多, 难以一一尝试, 因此麻省理工学院 Buonassisi 和 Sun 等[36]模拟了不同阳离子组成的钙钛矿体系(图 3(d)), 将高通量的降解测试和第一性原理融合到了算法中, 筛选出 $Cs_{0.17}MA_{0.03}FA_{0.80}PbI_3$ 为最稳定的有机–无机钙钛矿材料。另外, $RbPbI_3$ 虽然不能形成钙钛矿相, 但制备小面积器件研究中使用少量 Rb 可以稳定 α-$FAPbI_3$, 大幅度提高了 PSCs 性能[37-38]。

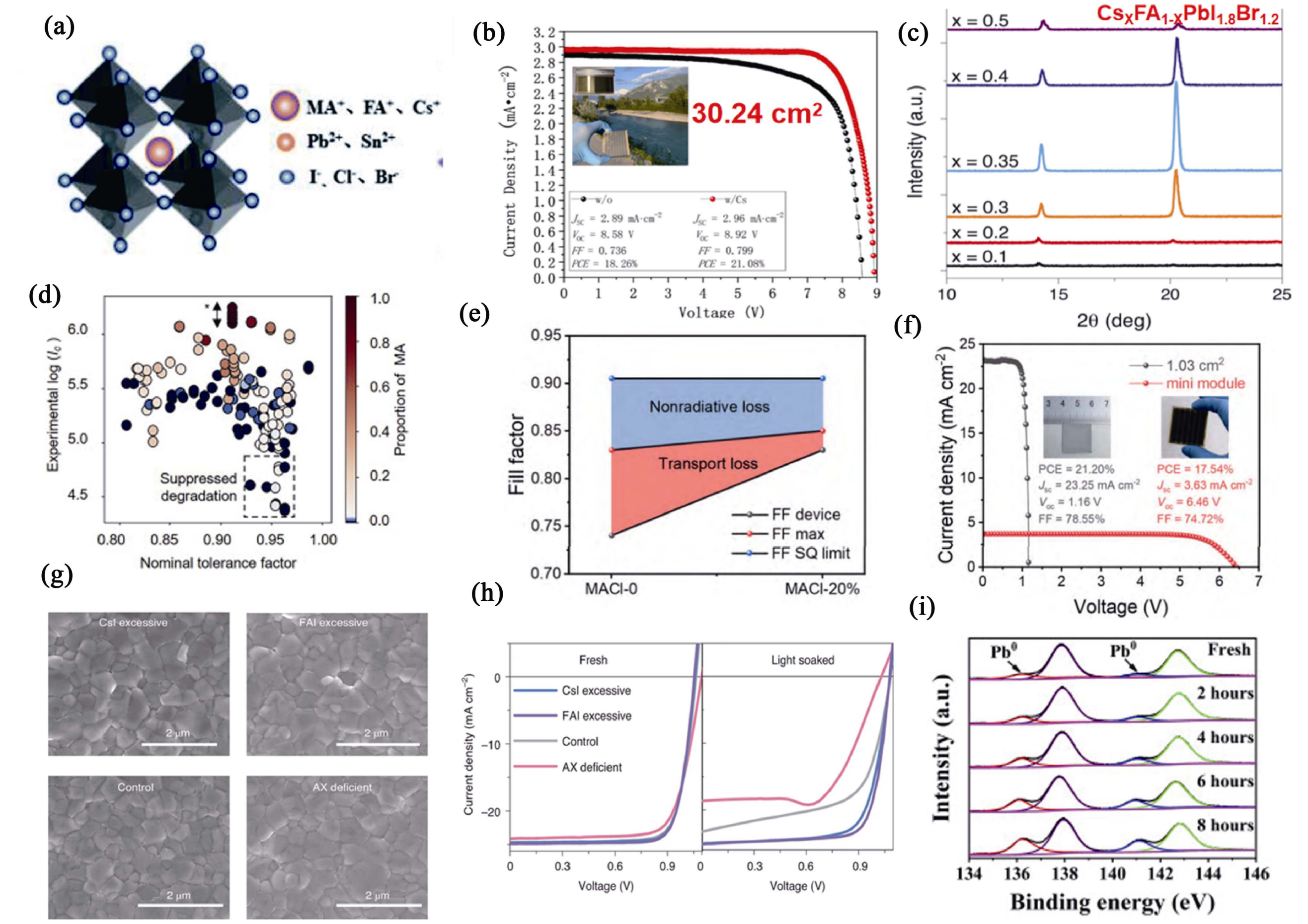

图 3　钙钛矿材料 ABX_3 的组分工程

Fig. 3　Composition engineering of perovskite material ABX_3

(a) Schematic diagram of crystal structure of perovskite[32]; (b) *J–V* curves of solar modules based on W/O and W/Cs perovskite films[34]; (c) X-ray diffraction patterns of $Cs_xFA_{1-x}PbI_{1.8}Br_{1.2}$ perovskite films[35]; (d) Roles of cations in the realized degradation routes[36] (I_C: instability index); (e) Fill factor limitation comprises nonradiative loss (blue area) and transport loss (pink area)[39]; (f) *J–V* curves of 1.03 cm^2 PSCs and 10.93 cm^2 mini-module level PSCs with insets showing their pictures[39]; (g) Scanning electron microscopy (SEM) images of FACs perovskite films with different compositions[40]; (h) *J–V* curves of FACs perovskite solar cells with different compositions before and after light soaking[40]; (i) Pb4f high-resolution X-ray photoelectron spectra of perovskite films using PbI_2 precursor films with light irradiation for 0–8 h[43]

研究人员通常在钙钛矿 ABX_3 前驱液中添加过量的组分 AX、BX，如图 3(e, f)所示，Chang 等[39]通过调节前驱液中 MACl 的比例，促进了刮涂成膜过程中(100)晶面生长，并大幅度提高了器件的填充因子(FF)，从而使面积为 10.93 cm^2 的迷你模组级 PSCs 实现了 17.54%的 PCE。Deng 等[40]在钙钛矿前驱液中添加微过量的 AX(A 为 FA 或者 Cs, X 为碘)，可以补偿 FACs 基钙钛矿中的碘空位，并且在长期光照下抑制 PSCs 中的离子迁移(图 3(g, h))。钙钛矿前驱液中过量的 PbI_2 钝化缺陷对 PSCs 性能的影响一直饱受争议，PbI_2 虽然能提高器件的光电流和载流子迁移率[41]，但在以 FA 为主的钙钛矿体系中，纳米级碘化铅夹杂物相杂质是光激发载流子的陷阱，同时也是吸收层光化学降解的位置[42]。图 3(i)中 Pb^0 是碘化铅受光照或者 X 射线辐照下的降解副产物，符合化学计量比，且纯相的钙钛矿呈现优异的光照和 X 射线辐照稳定性[43]。

2.3　钙钛矿前驱液溶剂工程

在溶液法制备过程中，溶剂特性对钙钛矿薄膜沉积过程的结晶动力学、晶体生长方向和光电性能起着关键作用[44]。近年来，许多大面积 PSCs 研究都围绕溶剂调控展开。研究报道采用强配位能力的溶剂与钙钛矿组分作用，可延迟成核结晶过程，从而增大晶粒尺寸并改善钙钛矿膜的结晶度，例如 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)[45]、碳酰肼(CBH)[46]、*N*, *N*-二甲基丙酰胺基吡咯烷酮(DMPU)[47-48]、二苯基亚砜(DPSO)[49]、1,3-二甲基咪唑啉酮(DMI)[50]。DMF 和 2-甲氧基乙醇(2-ME)都能很好地溶解钙钛矿组分，但是 2-ME 配位能力弱，不与钙钛矿组分发生反应，能延长钙钛矿前驱液的使用时间，因而得到广泛使用[51-52]。部分研究报道配位能力强的溶剂易在室温下形成大晶粒，但上述溶剂通常为高沸点、

难挥发溶剂，导致涂布过程中钙钛矿薄膜易发生成核慢、成核位点不足等现象。基于此，乙腈(ACN)[53-55]这类易挥发、弱配位、黏度低的溶剂也被广泛应用于钙钛矿前驱液中。Yuan 等[55]采用 ACN 调控钙钛矿前驱液，刮涂速度由 0.3 m/min 变化至 18 m/min 时，器件 PCE(24.32%)无明显变化；而采用未加入 ACN 的前驱液刮涂时，将速度从 0.3 m/min 提升至 3 m/min，器件 PCE 由 21.63%急剧下降至 16.60%，此研究大幅度提高了规模化生产中钙钛矿制膜过程的兼容性。

针对有机溶剂毒性问题，Noel 等[56]在 ACN 溶液中通入甲胺气体，得到对钙钛矿组分溶解性良好的低黏度、低配位、易挥发的绿色溶剂体系；Liang 等[57]采用绿色溶剂无水乙醇(EtOH)替代前驱液中部分有机溶剂，从而降低了钙钛矿前驱液的毒性。为了更彻底地解决有机溶剂的毒性问题，水也可作为钙钛矿溶剂[58]。

2.4　钙钛矿前驱液添加剂工程

钙钛矿前驱液中使用添加剂是制备高质量钙钛矿薄膜的常用方法之一，在原理上大面积钙钛矿薄膜和小面积没有明显区别，其可行性重点在于抑制制备过程中的器件效率损失。添加含有不同功能团的添加剂与钙钛矿相互作用，可以引导晶粒生长取向，在提高结晶度的同时钝化缺陷，从而提高钙钛矿薄膜质量[59]。

两步法中为了实现结晶控制，Tong 等[60]采用蒸镀 PbI_2 和溶液法沉积有机盐的组合工艺，在 PbI_2 前驱液中加入氯化铵，诱导形成中间相，有效延缓了钙钛矿的结晶速度。如图 4(a)所示，在 1 cm^2 基底上得到的钙钛矿层相比于旋涂法和蒸镀纯 PbI_2 的结晶度更高、晶粒尺寸更大。Zhou 等[61]在 PbI_2 溶液中引入二维钙钛矿得到多孔 PbI_2 薄膜，使后续有机盐扩散、反应更充分，进而得到如图 4(b)所示的大面积(1.01 cm^2)PSCs。一步法中 Ming 等[62]在 MA 前驱液中加入乙酸铅作为添加剂，加快钙钛矿晶体成核，从而改善其在介孔骨架中的生长和填充，将印刷制备的 PSCs 的平均 PCE 从 13.4%提升至 15.06%。Chen 等[63]在钙钛矿前驱液中加入冠醚分子，利用冠醚与金属

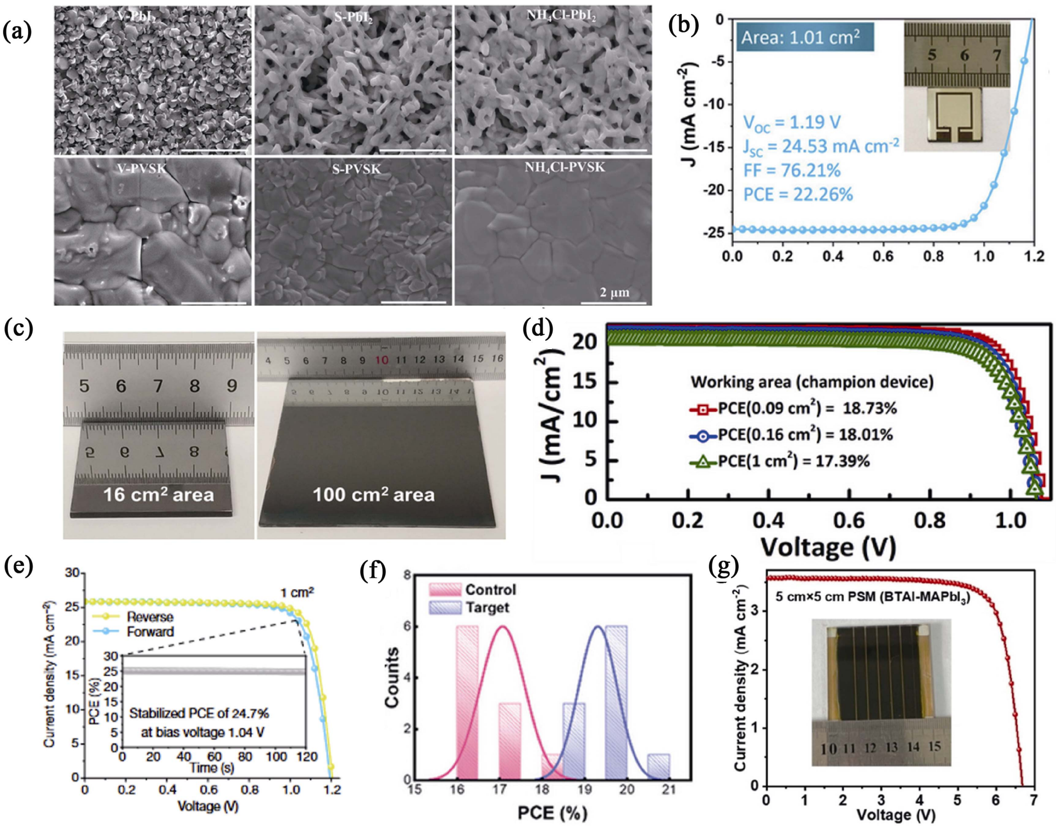

图 4　钙钛矿前驱液添加剂工程

Fig. 4　Additive engineering of perovskite precursor ink

(a) SEM images of vapor deposited PbI_2 (V-PbI_2) with solution processed PbI_2 (S-PbI_2) as the control films, or solution processed NH_4Cl-PbI_2 films, and their corresponding perovskite films[60]; (b) J–V curve and picture of a large-area PSC (1.01 cm^2) based on NpMAI (NpMA: 1-naphthalenemethylammounium) treated films[61]; (c) Digital images of two pieces of representative crown-$FACsPbI_3$ films (16 and 100 cm^2 area) [63]; (d) J–V curves for the champion sulfolane treated PSCs with 0.09, 0.16, and 1 cm^2 working areas[64]; (e) J–V curves of a larger device (1 cm^2) with perfluorobenzene (HFB)[65]; (f) PCE distributions of 10 independent PSCs with (target) and without (control) modification[66]; (g) J–V curve and photograph of a 5 cm×5 cm BTAI-$MAPbI_3$ based perovskite solar module (PSM)[67]

阳离子之间的相互作用调节 α 相，使其均匀生长，如图 4(c)所示。Huang 等[64]在钙钛矿前驱液中加入环丁砜作为添加剂，环丁砜与 MAI 之间形成分子间氢键，两者相互作用可以降低成核速率，进而延缓结晶过程，并如图 4(d)所示制备了不同面积的 PSCs。Huang 等[65]添加六氟苯(HFB)，使其与 FAI 相互作用，延缓 FAI 和 PbI_2 在室温下的反应，从而抑制 δ-$FAPbI_3$ 或其他结晶中间相的形成，加热时 HFB 从薄膜中逸出，更直接地从湿膜中形成 α-$FAPbI_3$，同时大大减少了副反应。制备的 1 cm^2 器件的 PCE 高达 24.7%(图 4(e))，证明了此方法在大面积成膜上的可行性。Meng 等[66]在钙钛矿前驱液中加入烟酰胺阳离子(NMA^+)，得到的二维结构与 α-$FAPbI_3$ 形成高度匹配的异质结构，实现了(100)曲面的优选生长，提高了结晶质量，并且将 10 cm^2 组件的 PCE 从 18.02%提升至 20.10%(图 4(f))。

Miao 等[67]加入苄基三甲胺碘(BTAI)形成的低维/三维异质结构表现出很好的钝化效果，最后如图 4(g)所示，基于 $MAPbI_3$ 钙钛矿体系制备的微型模组级 PSCs 的 PCE 达 18.57%。Liu 等[68]引入多功能聚合物添加剂(PMA-AA)，同时钝化阳离子和阴离子缺陷，采用 1.59 eV 钙钛矿器件最高获得了 1.24 V 的开路电压，非辐射复合损失极小，并且将此策略用于五种不同钙钛矿体系均明显提高了器件的开路电压。进一步在基于 1.57 eV 的迷你模组级(14 cm^2) PSCs 上实现了 21.95%的 PCE，说明该添加剂是一种通用且有效的大面积钙钛矿成膜材料。

对于不同溶剂和添加剂制备的大面积 PSCs 性能对比如表 2 所示。由此可见，有机溶剂常被用作钙钛矿前驱液的添加剂，其中长链阳离子趋向于形成低维钙钛矿，其能有效钝化钙钛矿主体、界面处的缺陷。选择添加剂应综合考虑钙钛矿前驱液的物化特性(比如黏度、溶解度)，以及其对 PSCs 稳定性所带来的影响。除此之外，添加剂本身也应该是稳定的，且不会降低 PSCs 的稳定性。

表 2 不同大面积(≥1 cm^2)钙钛矿层组成、促进结晶的因素(溶剂体系和添加剂种类)和相应 PSCs 的性能总结

Table 2 Summary of large area (≥1 cm^2) perovskite layer composition, factors influencing the crystallinity (solvent system and additive type) and performance of corresponding PSCs

Perovskite layer composition	Factor affecting perovskite crystallinity		V_{OC}/V	J_{SC}/(mA·cm^{-2})	FF/%	PCE/%	Area/cm^2	Ref.
$FA_{0.83}Cs_{0.17}PbI_3$	Solvent system	DMF/NMP	15.35	1.67	76	19.54	65	[45]
$MA_{0.6}FA_{0.4}PbI_3$		2-ME/DMSO/CBH	5.81 16.07	4.25 1.53	78 78	18.126 19.15	18 50	[46]
$(FAPbI_3)_{0.875}(CsPbBr_3)_{0.125}$		DMF/DMPU	6.69	3.70	72	17.71	10	[47]
$(FAPbI_3)_{0.95}(CsPbBr_3)_{0.05}$		DMF/DMPU	10.82	2.15	77	17.94	20	[48]
$FA_{0.83}Cs_{0.17}PbI_{2.83}Br_{0.17}$		DMF/NMP/DPSO	1.08	20.63	74	16.63	21	[49]
$(FAPbI_3)_{0.95}(MAPbBr_3)_{0.05}$		2-ME/DMI	15.46	1.71	76	20.15	81	[50]
$(FAPbI_3)_{0.95}(MAPbBr_3)_{0.05}$		2-ME/CHP	5.79 11.79	4.54 2.14	80 81	20.99 20.40	15 31	[51]
$MAPbI_3$		2-ME/DMSO	3.19	7.19	70	14.57	2	[52]
$FAPbI_3$		2-ME/ACN	8.36	3.06	67	17.10	13	[53]
$MAPbI_3$		2-ME/DMSO/ACN	18.90	1.17	76	16.90	64	[54]
$FAPbI_3$		DMF/DMSO/ACN	9.00	3.14	76	21.90	16	[55]
$Cs_{0.03}(FA_{0.97}MA_{0.03})_{0.97}Pb(I_{0.97}Br_{0.03})_3$		DMF/DMSO/EtOH	1.19 3.50	23.98 7.57	74 72	21.04 18.95	1 3	[57]
$(FAMA)PbI_3$	Type of additive	NH_4Cl^a	7.31	2.96	67	14.55	25	[60]
$(FAMA)PbI_3$		NpMAI^a	1.19	24.53	76	22.26	1	[61]
$(FACs)PbI_3$		Crown	5.63 14.29	4.17 1.67	71 58	16.69 13.84	16 100	[63]
$MAPbI_3$		Sulfolane	7.44	3.04	71	16.06	37	[64]
$FAPbI_3$		Hexaflorobenzene	1.21	25.2	80	25.12	1	[65]
$FAPbI_3$		NAMHI	6.61	3.85	79	20.10	10	[66]
$MAPbI_3$		BTAI	6.52	3.51	80	18.57	12	[67]
$FA_{0.9}MA_{0.03}Cs_{0.07}Pb(I_{0.92}Br_{0.08})_3$		PMA-AA	11.54	2.37	80	21.95	14	[68]

^{a}: used for PbI_2 solution of two-step deposition; DMF: *N,N*-dimethylformamide; NMP: *N*-methylpyrrolidone; 2-ME: 2-methoxyethanol; DMSO: dimethyl sulfoxide; CBH: carbohydrazide; DMPU: *N*, *N*-dimethylpropyleneurea; DPSO: diphenyl sulfoxide; DMI: 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone; CHP: 1-cyclohexyl-2-pyrrolidone; ACN: acetonitrile; EtOH: ethanol; NpMA: 1-naphthalenemethylammonium; NAM: nicotinamide; BTA: benzyltrimethylammonium; PMA: polymerization of methyl acrylate; AA: acrylamide

3　总结与展望

PSCs 发展迅速, 目前正处于产业化初期阶段, 制备大面积、高性能 PSCs 是其产业化的必经之路。本文综述了近几年制备高质量钙钛矿薄膜的研究进展, 主要得出以下结论。1)反式 PSCs 的研究报道远少于正式PSCs, 但反式PSCs更高的稳定性使其更具有商业化潜力, 关于反式 PSCs 的研究报道正在逐年增多。2)刮涂法、狭缝涂布法是目前最有可能应用到实际生产当中的技术, 但涂布法制备高质量钙钛矿薄膜的关键在于稳定、高效的钙钛矿前驱液。3)采取单一的策略很难达到实际应用的要求, 通常要多策略、多功能层优化 PSCs, 或者是寻求更高效的优化途径或更新型的优化材料。

大面积 PSCs 的产业化还面临以下问题和挑战, 需要有针对性地进行研究。1)使用刮涂法制备高效率、大面积的 PSCs 已经取得了很多进展, 而如何保证 PSCs 稳定运行是其产业化过程中必须要面对的问题。改善器件效率的同时, 还应考虑这些策略对 PSCs 稳定性的影响, 以此提高 PSCs 的整体性能。2)PSCs 易受到周围环境影响, 环境中水氧的影响大部分可依靠有效封装解决, 难点在于钙钛矿材料不稳定、发生降解会导致整个器件老化和光–热稳定性差的问题。3)亟待建立 PSCs 稳定性评估标准。由于钙钛矿的特殊性, 如应力消除后的恢复过程、离子迁移和暴露在环境大气中的相关过程等, 目前参照晶硅太阳能电池的标准进行 IEC 61215 和 IEC 61370 系列测试并不完全适用。

参考文献:

[1] NREL. Best research-cell efficiency chart [2023-12-13]. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

[2] GREEN M A, DUNLOP E D, YOSHITA M, *et al.* Solar cell efficiency tables (version 62). *Prog. Photovoltaics*, 2023, **31(7):** 651.

[3] BU T L, ONO L K, LI J, *et al.* Modulating crystal growth of formamidinium-caesium perovskites for over 200 cm^2 photovoltaic sub-modules. *Nat. Energy*, 2022, **7(6):** 528.

[4] LIN H, YANG M, RU X N, *et al.* Silicon heterojunction solar cells with up to 26.81% efficiency achieved by electrically optimized nanocrystalline-silicon hole contact layers. *Nat. Energy*, 2023, **8(8):** 789.

[5] LEE J, LEE D, JEONG D, *et al.* Control of crystal growth toward scalable fabrication of perovskite solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29(47):** 1807047.

[6] 关英翔. 大面积钙钛矿型太阳能电池及组件制作工艺. 北京: 北京信息科技大学硕士学位论文, 2015.

[7] RONG Y G, HOU X M, HU Y, *et al*. Synergy of ammonium chloride and moisture on perovskite crystallization for efficient printable mesoscopic solar cells. *Nat. Commun.*, 2017, **8:** 14555.

[8] PARIDA B, SINGH A, SOOPY A K K, *et al.* Recent developments in upscalable printing techniques for perovskite solar cells. *Adv. Sci.*, 2022, **9(14):** 220308.

[9] 丁建宁. 新型薄膜太阳能电池. 北京: 化学工业出版社, 2018: 81–82.

[10] ZHANG H, ZHAO C X, YAO J X, *et al.* Dopant-free NiO_x nanocrystals: a low-cost and stable hole transport material for commercializing perovskite optoelectronics. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62(24):** e202219307.

[11] LIU C, YANG Y, CHEN H, *et al.* Bimolecularly passivated interface enables efficient and stable inverted perovskite solar cells. *Science*, 2023, **382(6672):** 810.

[12] WU X, GAO D P, SUN X L, *et al.* Backbone engineering enables highly efficient polymer holetransporting materials for inverted perovskite solar cells. *Adv. Mater.*, 2022, **35(12):** 2208431.

[13] CHEN Y, LIN P, CAI B, *et al*. Research progress of inorganic hole transport materials in perovskite solar cells. *J. Inorg. Mater.*, 2023, **38(9):** 991.

[14] ZHU C T, GAO J, CHEN T, *et al.* Intrinsic thermal stability of inverted perovskite solar cells based on electrochemical deposited PEDOT. *J. Energy Chem.*, 2023, **83:** 445.

[15] PARK B W, KWON H W, LEE Y H, *et al.* Stabilization of formamidinium lead triiodide *α*-phase with isopropylammonium chloride for perovskite solar cells. *Nat. Energy*, 2021, **6(8):** 419.

[16] LI J B, MUNIR R, FAN Y Y, *et al.* Phase transition control for high-performance blade-coated perovskite solar cells. *Joule*, **2(7):** 1313.

[17] ZHANG J W, BU T L, LI J, *et al.* Two-step sequential blade-coating of high quality perovskite layers for efficient solar cells and modules. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8(17):** 8447.

[18] WEN Y T, LI J, GAO X F, *et al.* Two-step sequential blade-coating large-area FA-based perovskite thin film *via* a controlled PbI_2 microstructure. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2023, **32(2):** 2203048.

[19] TAN L G, ZHOU J J, ZHAO X, *et al.* Combined vacuum evaporation and solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells with exceptional reproducibility. *Adv. Mater.*, 2023, **35(3):** 2205027.

[20] 杨志春, 吴狄, 剡晓波, 等. 大面积钙钛矿薄膜制备技术的研究进展. 材料导报, 2021, **35(1):** 1046.

[21] LI D Y, ZHANG D Y, LIM K S, *et al.* A review on scaling up perovskite solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31(12):** 2008621.

[22] CHEN Y J, WU H J, MA J J, *et al.* Droplet manipulation and crystallization regulation in inkjet-printed perovskite film formation. *CCS Chem.*, 2022, **4(5):** 1465.

[23] CHEN C S, CHEN J X, HAN H C, *et al.* Perovskite solar cells based on screen-printed thin films. *Nature*, 2022, **612(7939):** 266.

[24] LI J, WANG H, CHIN X Y, *et al.* Highly efficient thermally co-evaporated perovskite solar cells and mini-modules. *Joule*, 2020, **4(5):** 1035.

[25] LEYDEN M R, JIANG Y, QI Y B, *et al.* Chemical vapor deposition grown formamidinium perovskite solar modules with high steady state power and thermal stability. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4(34):** 13125.

[26] LI X, BI D Q, YI C Y, *et al.* A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells. *Science*, 2016, **353(6294):** 58.

[27] SANCHEZ S, PFEIFER L, VACHOPOUOUS N, *et al.* Rapid hybrid perovskite film crystalization form solution. *Chem. Sov. Rev.*, 2021, **50(12):** 7108.

[28] LIU C, CHENG Y B, GE Z Y. Understanding of perovskite crystal growth and film formation in scalable deposition processes. *Chem. Sov. Rev.*, 2020, **49(6):** 1653.

[29] GEISTERT K, TERNES S, RITZER D B, *et al.* Controlling thin film morphology formation during gas quenching of slot-die coated perovskite solar modules. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15(45):** 52519.

[30] SHEN Z C, HAN Q F, LUO X H, *et al.* Crystal-array-assisted growth of a perovskite absorption layer for efficient and stable solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2022, **15(3):** 1078.

[31] DUNLAP-SHOHL W A, ZHOU Y Y, PADTURE N P, *et al.* Synthetic approaches for halide perovskite thin films. *Chem. Rev.*, 2019, **119(5):** 3193.

[32] ZHENG Z W, WANG S Y, HU Y, *et al.* Development of formamidinium lead iodide-based perovskite solar cells: efficiency and stability. *Chem. Sci.*, 2022, **13(8):** 2167.

[33] MUSCARELLA L A, EHRLER B. The influence of strain on phase stability in mixed-halide perovskites. *Joule*, 2022, **6(9):** 2016.

[34] LIU X H, CHEN M, ZHANG Y, *et al.* High-efficiency perovskite photovoltaic modules achieved via cesium doping. *Chem. Eng. J.*, 2022, **431(4):** 133713.

[35] XIAO K, LIN H Y, ZHANG M, *et al.* Scalable processing for realizing 21.7%-efficient all-perovskite tandem solar modules. *Science*, 2022, **376(6594):** 762.

[36] SUN S J, TIIHONEN A, OVIEDO F, *et al.* A data fusion approach to optimize compositional stability of halide perovskites. *Matter*, 2021, **4(4):** 1305.

[37] SALIBA M, MATSUI T, DOMANSKI K, *et al.* Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. *Science*, 2016, **354(6309):** 206.

[38] ZHAO Y, MA F, QU Z H, *et al.* Inactive $(PbI_2)_2RbCl$ stabilizes perovskite films for efficient solar cells. *Science*, 2022, **377(6605):** 531.

[39] CHANG J H, FENG E M, LI H Y, *et al.* Crystallization and orientation modulation enable highly efficient doctor-bladed perovskite solar cells. *Nano-Micro Letter*, 2023, **15(2023):** 164.

[40] DENG Y H, XU S, CHEN S S, *et al.* Defect compensation in formamidinium–caesium perovskites for highly efficient solar mini-modules with improved photostability. *Nat. Energy*, 2021, **6(6):** 633.

[41] JACOBSSON T J, CORREA-BAEBA J P, NARAKI E H, *et al.* Unreacted PbI_2 as a double-edged sword for enhancing the performance of perovskite solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138(32):** 10331.

[42] MACPHERSON S, DOHERTY T A S, WINCHESTAR A J, *et al.* Local nanoscale phase impurities are degradation sites in halide perovskite. *Nature*, 2022, **607(7918):** 294.

[43] LIANG J W, HU X Z, WANG C, *et al.* Origins and influences of metallic lead in perovskite solar cells. *Joule*, **6(4):** 816.

[44] CHAO L F, NIU T T, GAO W Y, *et al.* Solvent engineering of the precursor solution toward large-area production of perovskite solar cells. *Adv. Mater.*, 2021, **33(14):** 2005410.

[45] BU T L, LI J, LI H Y, *et al.* Lead halide-templated crystallization of methylamine-free perovskite for efficient photovoltaic modules. *Science*, 2021, **372(6548):** 1327.

[46] CHEN S S, DAI X Z, XU S, *et al.* Stabilizing perovskite-substrate interfaces for high-performance perovskite modules. *Science*, 2021, **373(6557):** 902.

[47] LI H Y, BU T, LI J, *et al.* Ink engineering for blade coating FA-dominated perovskites in ambient air for efficient solar cells and modules. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13(16):** 18724.

[48] LEE D K, LIM K S, LEE J W, *et al.* Scalable perovskite coating *via* anti-solvent-free Lewis acid-base adduct engineering for efficient perovskite solar modules. *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9(5):** 3018.

[49] YANG Z C, ZHANG W J, WU S H, *et al.* Slot-die coating large-area formamidinium-cesium perovskite film for efficient and stable parallel solar module. *Adv. Sci.*, 2021, **7(18):** eabg3749.

[50] CHUNG J, KIM S, LI Y, *et al.* Engineering perovskite precursor inks for scalable production of high-efficiency perovskite photovoltaic modules. *Adv. Energy Mater.*, 2023, **13(22):** 2300595.

[51] YOO J W, JANG J H, KIM U, *et al.* Efficient perovskite solar mini-modules fabricated *via* bar-coating using 2-methoxyethanol-based formamidinium lead tri-iodide precursor solution. *Joule*, 2021, **5(9):** 2420.

[52] LI J Z, DAGAR J, SHARGAIEVA O, *et al.* 20.8% slot-die coated $MAPbI_3$ perovskite solar cells by optimal DMSO-content and age of 2-ME based precursor inks. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11(10):** 2003460.

[53] LI J Z, DAGAR J, SHARGAIEVA O, *et al.* Ink design enabling slot-die coated perovskite solar cells with >22% power conversion efficiency, micro-modules, and 1 year of outdoor performance evaluation. *Adv. Energy Mater.*, 2022, **13(33):** 2203898.

[54] DENG Y H, BRACKE C H V, DAI X Z, *et al.* Tailoring solvent coordination for high-speed, room-temperature blading of perovskite photovoltaic films. *Sci. Adv.*, 2019, **5(12):** eaax7537.

[55] YUAN L H, CHEN X N, GUO X M, *et al.* Volatile perovskite precursor ink enables window printing of phase-pure $FAPbI_3$ perovskite solar cells and modules in ambient atmosphere. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63(7):** e202316954.

[56] NOEL N K, HABISREYTINGER S N, WENGER B, *et al.* A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films. *Energy Environ. Sci.*, 2016, **10(1):** 145.

[57] LIANG Q, LIU K, SUN M, *et al.* Manipulating crystallization kinetics in high-performance blade-coated perovskite solar cells *via* cosolvent-assisted phase transition. *Adv. Mater.*, 2022, **34(16):** 2200276.

[58] ZHAI P, REN L X, LI S Q, *et al.* Light modulation strategy for highest-efficiency water-processed perovskite solar cells. *Matter*, 2022, **5(12):** 4450.

[59] WANG W, ZHOU J, TANG W. Passivation strategies of perovskite film defects for solar cells. *J. Inorg. Mater.*, 2022, **37(2):** 129.

[60] TONG G Q, SON D, ONO L K, *et al.* Scalable fabrication of >90 cm^2 perovskite solar modules with >1000 h operational stability based on the intermediate phase strategy. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11(10):** 2003712.

[61] ZHOU T, XU Z Y, WANG R, *et al.* Crystal growth regulation of 2D/3D perovskite films for solar cells with both high efficiency and stability. *Adv. Mater.*, 2022, **34(17):** 2200705.

[62] MING Y, HU Y, MEI A, *et al.* Application of lead acetate additive for printable perovskite solar cell. *J. Inorg. Mater.*, 2022, **37(2):** 197.

[63] CHEN R H, WU Y Z, WANG Y K, *et al.* Crown ether-assisted growth and scaling up of $FACsPbI_3$ films for efficient and stable perovskite solar modules. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31(11):** 2008760.

[64] HUANG H H, LIU Q H, TSAI H, *et al.* A simple one-step method with wide processing window for high-quality perovskite mini-module fabrication. *Joule*, 2021, **5(4):** 958.

[65] HUANG Z J, BAI Y, HUANG X D, *et al.* Anion-π interactions supress phase impurities in $FAPbI_3$ solar cells. *Nature*, 2023, **623(2023):** 531.

[66] MENG Y Y, WANG Y L, LIU C, *et al.* Epitaxial growth of α-$FAPbI_3$ at a well-matched heterointerface for efficient perovskite solar cells and solar modules. *Adv. Mater.*, 2024, **36(6):** 2309208.

[67] MIAO Y, REN M, WANG H F, *et al.* Surface termination on unstable methylammonium-based perovskite using a steric barrier for improved perovskite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62(51):** e202312726.

[68] LIU D C, CHEN C, WANG X Z, *et al.* Enhanced quasi-Fermi level splitting of perovskite solar cells by universal dual-functional polymer. *Adv. Mater.*, 2023, **36(13):** 2310962.