

上海交通大学

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

学士学位论文

BACHELOR'S THESIS



论文题目：钙钛矿太阳能电池材料 ABl_3 的稳定性判据及优化

学生姓名：商境洺

学生学号：5130519001

专 业：材料科学与工程

指导教师：郭益平

学院(系)：材料科学与工程学院

钙钛矿太阳能电池材料 ABI_3

稳定性判据及优化

摘要

钙钛矿太阳能电池材料作为目前广泛关注的太阳能光伏领域应用材料，关于其钙钛矿相稳定性的探究以及构建元素筛选中钙钛矿相形成稳定性的判据是目前的研究热点。本文的研究目的是为钙钛矿结构元素筛选提供钙钛矿相形成稳定性的判据及优化。作者以目前钙钛矿相形成稳定性判据的容忍因子模型为基础，计算了现有容忍因子模型对碘化物判断能否形成稳定钙钛矿相的准确率，详细分析了目前的钙钛矿相化合物形成稳定性判据容忍因子模型对重卤化物的偏差原因为八面体 BI_6 发生扭转导致六边钙钛矿相生成，并提出相应的改进方法。由于产生六边钙钛矿相的原因是阴离子有效离子半径变大且 BI_6 八面体发生扭转，所以本文提出两种对应优化方法为对于 B 位置对应的金属 M 离子，需要考虑其与卤素阴离子进行六配位时阳离子修正半径以及表示 BI_6 八面体离子中 B 和 I 离子大小匹配度的八面体因子。在使用新的优化模型进行计算后，得到了 ABI_3 构型碘化物的 2D 钙钛矿结构分布图，确定了钙钛矿相稳定形成区的分界线，给出了对于无机碘化物和有机-无机杂化碘化物的钙钛矿相稳定形成的判据。该稳定形成判据对目前已知的 32 个无机碘化物有 31 个判断成功，准确率约为 96.8%，显著提高了容忍因子判据对碘化物能否形成稳定钙钛矿相的准确性。通过结构匹配度限制因素，本文成功将可形成稳定钙钛矿相碘化物的 B 位置对应元素限制到了 8 个。此外在关于有机-无机杂化碘化物的实验判据中，本文使用新的判据对未知结构的杂化碘化物进行预判，得到了三种有发展前景的 B 位置离子对应元素。

本文在最后从理论角度探讨了钙钛矿太阳能电池在室外工作环境中无法稳定的原因，并结合已被验证的实验进行说明，提出了一种已被证实可以改良太阳能电池工作稳定性的封装方式。

关键词：钙钛矿相太阳能电池材料，容忍因子，八面体因子，阳离子修正半径，钙钛矿碘化物稳定性

THE MODIFICATIONS OF STABILITIES CRITERION OF ABi₃ PEROVSKITE SOLAR CELL MATERIALS

ABSTRACT

Perovskite solar cell materials has been raised a widespread concern recently in the field of solar photovoltaic applications. However, the stability of its perovskite phase is one of the two major priorities when facing commercial production. In the paper, the current stability criterion tolerance factor model is studied by author. The reason of the deviation of tolerance factor when applying to the perovskite stability criterion is analyzed, and the modified method is put forward. Considering the definition of tolerance factor and Shannon radii, the author suggests that the optimization of the tolerance factor should take into account a new set of revised cationic radii and additional geometric factors defined as octahedral factors. After the calculation using the new optimization model, 31 of the 32 known iodides were judged successfully and the accuracy of the tolerance factor criterion was improved. In addition, in the map of perovskite structural stability drawn with the calculated tolerance factor and octahedral factor, the boundary line of the stability formation of perovskite phase is explored and given, and the stability criterion of inorganic iodide perovskites and organic-inorganic hybrid iodide perovskites are given. And the modified criterion was used to prejudge the mixture of unknown mixtures.

Moreover, the author discusses the reason why perovskite solar cells cannot be in long-term stabilized in the outdoor working environment from the theoretical point of view. Combining with the experiment has been proved, this paper presents a packaging method which has been proved to improve the working stability of perovskite solar cells.

Key words: perovskite, perovskite stabilities criterion, tolerance factor, Octahedral factor

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 钙钛矿太阳能电池研究现状	1
1.2.1 钙钛矿太阳能电池材料研究	1
1.2.2 钙钛矿太阳能电池材料稳定性	1
1.3 容忍因子	2
1.4 选题意义及研究内容	3
第二章 钙钛矿相材料形成稳定性现有判据准确率研究	4
2.1 钙钛矿相结构及 MAPbI ₃ 钙钛矿相构型机理	4
2.2 容忍因子判据预判卤化物钙钛矿相	5
2.2.1 无机化合物钙钛矿相的形成判据及偏差	5
2.2.2 容忍因子预测 ABI3 无机碘化合物的局限性	5
2.3 容忍因子判据的不足和优化	6
第三章 无机钙钛矿相形成稳定性预判	8
3.1 模型构建	8
3.2 阳离子修正半径	8
3.3 附加的几何因素：八面体因子	10
3.4 本章小结	13
第四章 有机-无机杂化钙钛矿相形成稳定性预判	14
4.1 模型构建原理	14
4.2 现有数据分析及初步判据	14
4.3 本章小结	15
第五章 钙钛矿太阳能电池的化学稳定性	17
5.1 在潮湿含氧气的气体中的太阳能电池稳定性	17
5.2 本章小结	18
第六章 结论	19
参考文献	20
谢辞	22

第一章 绪论

1.1 研究背景

能源是人类社会发展最重要的资源。随着社会的迅速发展,不可再生能源(石油、矿物、天然气等)的日益枯竭和随之并发的环境问题使人类寻找新的清洁能源迫在眉睫,太阳能、核能、风能、水能等清洁能源的开始被开发利用,并希望可以有效使用。而切诺贝利核泄漏的事件以及近期重大关注点日本核泄漏事件的发生表明一直被广泛看好的核能有不可忽视的使用方面的安全隐患。相比较而言,太阳能最容易获得、可再生,可以说是取之不尽、用之不竭,同时使用过程中无安全隐患。太阳能电池通过光电或光化学效应直接将光能转换为电能,对改善能源危机和资源匮乏有着重要的作用^[1]。对太阳能电池的研发是当前基于能源问题的热点,而目前运行的太阳能电池多使用硅材料作为电池基底,然而不可避免的是对于硅的昂贵使用成本以及在太阳能转换效率的有限性是太阳能电池进一步发展需要克服的两大难点。而钙钛矿太阳能电池的出现则有效提出上述两个问题的解决方式。低使用成本,更易获得的电池制备材料,通过优化技术可以达到太阳能转换效率22%的优异性能表现,都让有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池被视为当前可替代硅基底太阳能电池的一个有利选择。

1.2 钙钛矿太阳能电池研究现状

1.2.1 钙钛矿太阳能电池材料研究

由钙钛矿结构的金属卤化物活性层组成的太阳能电池由于其性能指标使他们在商业应用方面极具吸引力。他们采用低成本,简单的前体和沉积工艺,使结晶半导体具有优异的光电性能。这类半导体由此做到了将最高性能与最低成本两大突出优点相结合。在生产技术进行改进,钙钛矿化合物成分相应调整,相应的链接点和接触面进行优化后,用钙钛矿结构的金属卤化物组成的太阳能电池设备在效率等相关性能上提升十分明显。因此,目前已经研究出的性能表现最好的钙钛矿结构金属卤化物太阳能电池的太阳能转换效率(PCE)已经超过 22%,而在对应的太阳能电池设备中性能表现最为突出的由钙钛矿-单晶硅串联集成的太阳能电池设备的太阳能转换效率可达到一个极其突出的 23.6%。

混合钙钛矿相卤化物是由构型为 ABX_3 组成的,其中 A 位置对应的离子是半径小的有机阳离子,例如铵 $CH_3NH_3^+$, X 位置对应的离子是卤族阴离子。这种类型的材料有能力吸收光并且分离产生的电荷载体效率显著,所以可以从简单的化学产出,这也是目前新型的太阳能电池技术的优势。MAPBI₃ 带隙宽约 1.5eV 且它是最有前途的混合光伏太阳能吸收材料。

1.2.2 钙钛矿太阳能电池材料稳定性

钙钛矿太阳能电池在实验中表现出的太阳能转换效率提升速率之快令人印象深刻。也使其被视为替代硅成为太阳能电池的新一代制作材料。然而,对于投入生产应用的太阳能电池(PV)必须能够保持其性能超过 25 年的运作,使其有稳定供应事业单位用电和住宅用电超过 25 年的使用时长。这也就涉及到目前钙钛矿型复合氧化物和金属卤化物的在面临商业化的最大问题,即该类化合物无法表现出长久的可满足要求的稳定性。该类化合物在测试中表现出有自我分解的趋势,从而导致该类化合物不稳定。

理想钙钛矿结构具有立方晶体结构,但大多数的钙钛矿结构化合物并不具有理想的立方结构。而是具有低对称的晶体结构,例如三方,网方,单斜,三斜等晶系结构,我们把这

些钙钛矿结构称为畸变钙钛矿结构^[2]。Glazer^[3]首先提出了多数低对称的钙钛矿结构可以通过理想结构 BX₆ 八面体的相对扭转畸变来描述，称之为“八面体扭转体系”即从理想的等轴晶系经多种方式转变为四方晶系和斜方等低对称晶系^[1]。与理想结构相比，变体结构可以被视为理想结构中的 BX₆ 八面体发生扭转或 X 离子发生微小的规律位移。

1.3 几何结构稳定性：容忍因子

对一个给定的化学成分去预测最稳定的结构在化学领域是一个不可避免的挑战，尤其是对于固态非分子无机化合物。计算机模拟方法的出现显著的提高了我们对于成功预测一个以前未知成分的组成结构的能力。但在使用计算机之前几何计算方法也被广泛使用。

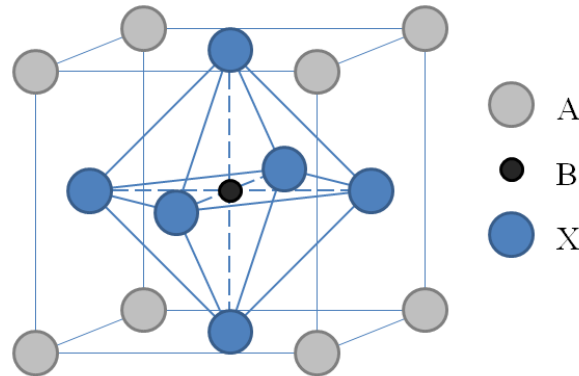


图 1-1 钙钛矿相晶体模型

理想的钙钛矿相结构属于等轴晶系，单晶胞中的原子坐标参数为：A(0, 0, 0)，B(1/2, 1/2, 1/2)，X(1/2, 1/2, 0)。整个结构可视为 BX₆ 八面体在三维空间共角链接而成，A 位离子位于 BX₆ 八面体围成的空隙中央，配位数为 12^[4]。对理想的钙钛矿结构而言，A、B、X 的离子半径之间存在如下关系：

$$a = \sqrt{2}R_{A-X} = 2R_{B-X} = 2(R_B + R_X) \quad (1-1)$$

$$R_A + R_X = \sqrt{2}(R_B + R_X) \quad (1-2)$$

此关系基于离子的密堆积方式导出。如果偏离了理想结构，此平衡关系式将不复存在。为了定量的描述 A 位置对应的阳离子与 BX₆ 八面体配位的匹配程度，Goldschmidt 在 1926 年首次提出了容忍因子(t)的概念，描述结构稳定性和离子大小之间的几何关系。T 与离子半径的关系表达为：

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1-3)$$

容忍因子作为一个对于 A 位置对应的阳离子大小与存在的八面体是否匹配的判据，是十分重要的。容忍因子的三个基本假设如下：

- (1) 离子以密堆积方式排列
- (2) 所有离子均为刚性球模型
- (3) 此模型为预判能否形成理想的钙钛矿结构

在公式 (1-2) 中，R 代表 A、B、X 三者对应的离子的离子半径。容忍因子表示了 A 位置对应的离子的离子大小能否与以 BX₆ 为框架的八面体算出的大小的匹配程度，大致说明钙钛矿结构的稳定性。如果 t=1 则表示选取的 A 位置对应的离子的离子大小与通过由选取的 B、X 的位置对应的离子计算出的八面体大小完美匹配。在 0.8≤t≤1 时一般情况下大

概率形成钙钛矿相。在此范围内 t 比较小的情况下，形成的钙钛矿相由于构成正八面体 BX_6 链接键产生倾斜且将产生扭转，降低结构的对称性。如果 $t > 1$ ，这表明 A 位置对应的离子的离子大小过大以至于阻碍了钙钛矿晶相结构的生成。如果 $t < 0.8$ ，此时意味着 A 位置对应的离子大小过于小以至于会形成其他结构。

1.4 选题意义及研究内容

具有钙钛矿结构的化合物是固体无机化学中最大的一个类别，具有钙钛矿构型的材料目前在材料学光伏领域有着光明的应用前景。钙钛矿结构化合物因其独特的结构和特性，具有非常优良的磁学，光学和电学性能^[5]，在目前的太阳能电池制备材料中，钙钛矿结构化合物作为与硅材料相比具有价格更为低廉，有更大太阳能转换效率提升空间的显著优点。但是由于其有自我分解的趋势，无法满足在长时间的工作中稳定输出以满足工业需求和生活需求，所以研究钙钛矿太阳能电池材料的模型以及其稳定性的因素是进一步使其商业化的重点。然而目前对于钙钛矿太阳能电池研究领域多数集中于攻克提升太阳能转换效率，少有关关注钙钛矿太阳能电池材料的稳定性。

因此，研究钙钛矿化合物的稳定性判据将对开发钙钛矿太阳能电池，钙钛矿太阳能电池大型商业化投入实际应用生产具有重大意义。本文将对钙钛矿材料稳定判据进行分析目前容忍因子判据的偏差原因，并对稳定性判据进行优化，加入容忍因子和阳离子修正半径考虑因素。

第二章 ABi_3 钙钛矿相结构稳定性现有判据准确率研究

即使是 ABX_3 类型的金属卤化物并不总是会形成钙钛矿结构相。事实上，由离子盐组成的前体可以排列为许多多样的晶体或非晶体的非钙钛矿相化合物，这些非钙钛矿相的化合物不适合运用于光伏电池生产。即使一个钙钛矿相在薄膜沉积或者是其后的退火过程中形成，也同样无法保证在之前过程中形成的钙钛矿相化合物能够在生产中经历的步骤中的各个温度中维持钙钛矿相的稳定性。即使在骤中经历的各个温度中保持了钙钛矿相的稳定性，也无法保证钙钛矿相将在电池投入运行后在运行年限中维持稳定。由此，我们对于钙钛矿化合物的结构稳定性的探讨研究十分有必要。此处，钙钛矿相金属卤化物的结构稳定性被本文定义为某种材料在给定的适合光伏作用的温度和压力的条件下，在展现相关光伏性能中该种材料保持在钙钛矿化合物相的能力。本章着重探讨了钙钛矿相稳定形成的判据容忍因子模型并加以优化。

2.1 钙钛矿相结构及 MAPbI_3 钙钛矿相构型机理

由于铅卤化物成立方体共顶点的八面体立方钙钛矿相结构，给定的卤化铅八面体大小（由 B 位置和 X 位置对应的离子的大小和电负性决定卤化铅的八面体大小）决定了 A 位置对应的阳离子可以被占用的体积。当 A 位置对应的阳离子的大小比由卤化铅八面体大小所给出的 A 位置对应的离子可以占有的位置大时，卤化铅八面体将进行扭转和产生倾斜的角度使给 A 位置对应的离子的体积变大从而使该 A 位置对应的例子有足够位置与所选择的 B 、 X 位置对应的例子形成共顶点的八面体结构。同样的，如果选择的 A 位置对应的离子大小小于留出的位置，八面体会进行扭转和倾斜使留出位置与 A 位置对应的离子大小相符合。如果 A 位置对应离子大小小于八面体通过计算 B 、 X 对应离子大小留出的位置，产生的扭曲和倾斜通常会导致四方晶系或者斜方晶系的钙钛矿相化合物。这些相的卤化铅钙钛矿的光电特性都是非常相似的。只在带隙宽，载流子寿命和迁移率中有小的变化。这一结论允许了材料中这些不同晶体构型的钙钛矿相都可以用于制作太阳能电池，并消除了考虑这些不同钙钛矿相之间的转换及每种晶体构型的钙钛矿相对应的工作温度可能造成的影响。如果通过 B 、 X 位置对应的离子计算出的铅卤化物的八面体大小和 A 位置对应的阳离子大小之间的差距太大，此时我们判定选择的 A 位置对应的阳离子与铅卤化物的八面体是不匹配的。在两者不匹配的情况下，所选取的 A 、 B 、 X 对应得离子或离子团形成的化合物将不存在于钙钛矿相。

给定化合物的容忍因子（Tolerance factor）是该化合物可形成钙钛矿晶体结构的能力的大范围的指标，甚至一个粗略的指示，这个阶段是否是立方（ $t = 1$ ）或偏离到四方或斜方晶系的阶段，其特征在于铅卤化物八面体扭曲和倾斜（ $0.7 < t < 0.9$ ）。同时，由于在粘连环境中，构成所需判定的化合物其构成成分的离子半径不能被视为一个绝对值，容忍因子模型仅能用于第一步粗略判断化合物能否形成钙钛矿相化合物。

最先发现并用于光伏应用的钙钛矿化合物是 MAPbI_3 ，在室温下存在四方畸变钙钛矿相。随着温度的降低，结构的对称性随之减弱。结构对称性减弱的原因是随着温度降低材料晶体构型转变为斜方晶相。而随着温度的提升，由于结构随着温度的提高将向立方晶体结构转变， MAPbI_3 的晶体结构对称性提升。事实上，该材料在相关温度（ $0-100^\circ\text{C}$ ）存在有用的四方相和立方相意味着这种材料是不太可能在其使用寿命中遭受由于结构变形而导致

的分解。

除此之外,关于 MA 粘度的考虑和 MAPbI_3 这一化合物的热性能不稳定性导致一些研究人员试图用 FA 阳离子取代 MA 铵阳离子,而目前这一方面的研究已经有一些成果。如果 A 位置对应的阳离子的大小越大,也就意味着 FAPbI_3 不会在室温形成一个黑色的立方晶相结构或者黑色的四方晶相的钙钛矿相。它在室温形成的是有六方非钙钛矿相组成的黄色薄膜,而形成黄色薄膜的六方非钙钛矿相。在高于四方相转变温度 (150°C) 下退火将生成一个黑色的钙钛矿相,并在温度冷却到室温后该黑色钙钛矿相依然存在^[6]。

2.2 容忍因子判据预判卤化物钙钛矿相

2.2.1 钙钛矿相化合物的容忍因子判据及偏差

容忍因子在描述和预测氧化物和氟化物的钙钛矿相稳定性方面效果显著。在这些化合物中,阴离子的高电负性导致在金属和相应卤素原子链接的化学键中很大程度的成分是离子键,更符合假设中的硬球模型,也使在此模型下算出的容忍因子判据更有效。在 Li 等研究者在 2004 年的综述中,检测的 192 个 ABO_3 化合物中有 121 个化合物在室温和大气压中能够形成钙钛矿晶相的化合物^[7]。在检测的 192 个化合物中,163 个氧化物 (85%) 是可以由容忍因子判则,根据判据判断容忍因子 t 是否在 $0.8 < t < 1$ 的范围内,从而正确判断是否在给定的室温和大气压下形成钙钛矿晶相的化合物。同一作者^[7]也在检测 ABF_3 构型的化合物时发现,在使用判据 $t > 0.85$ 时,计算结果中的 62 个氟化物 (95%) 被正确归类判断。

用轻卤代碘化物或采用其他 ABX_3 结构如六角钙钛矿相晶相结构都将导致化合物带隙扩大,并且同时减少太阳能电池的太阳能转换效率。在发现有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池材料之前,有机-无机杂化钙钛矿碘化物和纯净的无机钙钛矿碘化物已经在其他应用方向被研究了一段时间。作为判断能否形成稳定钙钛矿相的第一个判据,容忍因子判据对于重卤化物的计算理应被应用实施。然而,由于以下几点问题,目前的容忍因子公式无法准确的进行含有机成分的化合物的钙钛矿相预判:

(1) 有机阳离子不是球形的,所以确定公式中 A 位置对应的有机离子的在公式中的球形半径大小是一个明显的困难。

(2) 由于 A 位置对应的有机阳离子分解温度低,混合钙钛矿材料往往是采用低温合成法生产,即动力学俘获的热力学稳定的结构是可能的。

(3) 较重的卤化物有较低的电负性和更大的化学性,特别是碘阴离子。在与氧化物和氟化物相比时,对于重卤化物而言,假设离子是不可极化的硬球模型不太有效。

(4) 由 Shannon 等人制作的阳离子 Shannon 离子半径表仅取自氧化物和氟化物化合物,因此有必要质疑 Shannon 离子半径表将如何适用于较重的金属卤化物。

从氯化物过度到碘化物,点 3 和 4 的严重程度将预计增加。但碘化物 (以及某些溴化物) 是当前作为光伏吸收材料的技术兴趣点。因为,正如之前已经提到的,较重的卤化物有着最佳的用于吸收太阳能吸收的带隙值,预测重卤化物钙钛矿结构混合物稳定性是极其有必要的。此外,在考虑到上述第 3 和第 4 点所述的较重和较轻的卤化物之间的化学差异,可能出现的轻卤化物和重卤化物之间的结果也预计是差别很大的。

2.2.2 容忍因子预测 ABi_3 无机碘化合物的局限性

首先检测容忍因子对混合的碘化物的钙钛矿相的预判的准确性。 Cheetham 已经证明混合物的形成钙钛矿相的判据大致是 $0.8 \leq t \leq 1$ ($0.8 \leq t \leq 1$)。这个结果与氧化物和氟化物形成钙钛矿相的判据十分相似。这直观的表现出钙钛矿相的结构稳定是基于几何特征而不是化学特征,所以此条判据可以假设是普适性的。同时,虽然第 1 点和第 2 点 (上述) 专门适用于混合钙钛矿,点 3 和 4 同样适用于无机碘化物钙钛矿。

测试容忍因子判别机制的第一步是对 ABI_3 结构的无机碘化物测试了容忍因子判据为 $0.8 < t < 1$ 时检测出的结果是否与实验数据相匹配。实验数据的数据库来源于无机晶体结构数据库 (ICSD)，辅以普通文献的检索。在实验中检测了 32 晶体特征判别为无机碘化物的 ABI_3 化合物。从检测中，8 种化合物在室温及大气压下形成钙钛矿相 ($RbDyI_3$, $RbTmI_3$, $CsCaI_3$, $RbSnI_3$, $CsDyI_3$)，而检测中的剩余 24 个化合物在室温中不形成钙钛矿相。此处主要是对可应用于太阳能电池的钙钛矿相进行了一个更为严格意义上的区分。化合物被分类是否是钙钛矿相的依据是结构是否是子晶格为 AX_3 结构的立方密排堆积，即晶体结构中的 BX_3 子晶格仅由角共享八面体组成且在三个维度上进行相连。

在计算中使用来自 Cheetham 文献数据中的 Shannon 半径进行计算 ABI_3 结构的纯净物无机化合物的容忍因子。图 2-1 表示容忍因子 t 的分布并计算容忍因子到小数点后第二位。蓝色圆点表示该化合物实际上存在适用于光伏应用的钙钛矿相，红色叉号表示该化合物实际中不存在钙钛矿相。蓝色三角表示混合的 $APbI_3$ 和 $ASnI_3$ 化合物形成钙钛矿相。由此可见钙钛矿相和非钙钛矿相在容忍因子上没有明显的区分界限。从计算结果示意图可知，所有的被检测的 32 个化合物都在计算容忍因子时落在判据内，但是正在进一步检测中发现先由于其结构畸变而导致其能隙无法适用于光伏应用进而被判断为非钙钛矿相，我们发现容忍因子机制此时对预测此类存在结构扭转变形的化合物的准确性降低。

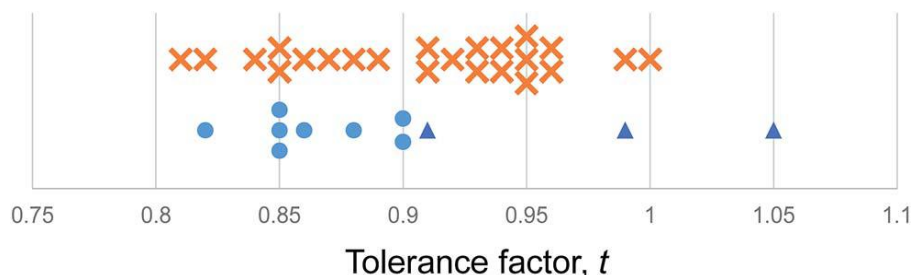


图 2-1 ABi_3 化合物的容忍因子

计算出化合物相对应在八面体扭转体系中为钙钛矿八面体扭转类型以及由于 BX_6 八面体子晶格结构由于扭转而不再处在 A 顶点形成的四方结构中心的被包括在钙钛矿相内的化合物通常称为六边形钙钛矿。其中有一定比例的六边钙钛矿结构的 AX_3 子晶格的采用如图 2-2 的六边密排堆积方式。一些在某种程度上存在 BX_6 八面体共边的计算出处在钙钛矿相范围内的化合物是被列为非太阳能电池需要的钙钛矿相进行讨论的。这些化合物虽然在计算容忍因子时处在判据内，但是因为他们们的能隙值比可应用于太阳能电池的钙钛矿相化合物的能隙值大（由于上述讨论的几何构型畸变原因），所以这些化合物不能用于光伏应用以及称为制作太阳能电池的材料。需要注意的是，对于六方钙钛矿它与四方钙钛矿和斜方钙钛矿相比，由于其八面体因子扭转角度过大而导致其无法使能隙值在使用与光伏应用的稳定钙钛矿相能隙值范围内，因此证明八面体扭转对于能否形成稳定钙钛矿相有绝对的影响。

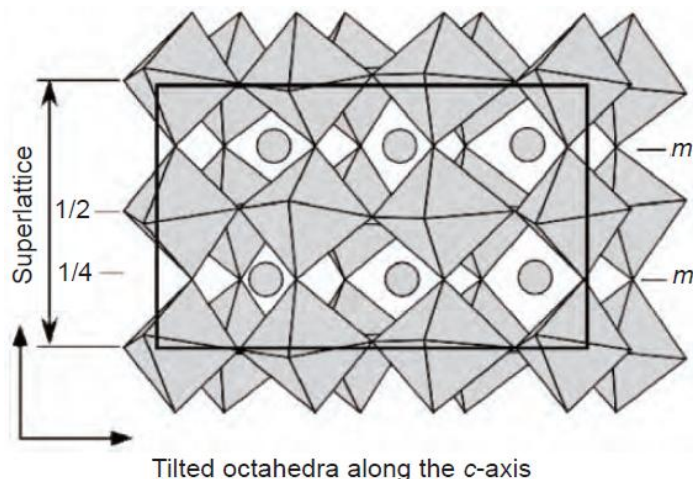


图 2-2 六边钙钛矿相碘化物

2.3 容忍因子判据的不足和优化

只使用容忍因子判据的情况下，最佳的适用于 ABi_3 结构无机化合物的钙钛矿相稳定性的实验判据是 $0.8 < t < 0.9$ 。在计算的 32 个化合物的容忍因子中有 8 个都在此范围内。但是 24 个检测后发现不是钙钛矿相的化合物其中有 9 个也在此范围内。因此，我们可以估算，在使用容忍因子判据对 ABi_3 结构无机化合物判断钙钛矿相的稳定时，72% 的 ABi_3 结构的无机化合物的钙钛矿相稳定性可被判断正确（或者说此判据的准确率可被初步估算为 72%）。这一准确率数字是低于容忍因子判据对氧化物和氟化物钙钛矿相稳定性的准确率的。但此外当混合化合物被考虑在内时，我们刚刚说到的容忍因子判据范围又无法包含 2 个存在钙钛矿相的混合化合物。混合化合物由于有更大的 A 位置对应的有机阳离子，所以对应的容忍因子将相应变大，而这一点将使其超出对无机化合物容忍因子判据成立的范围。

从上述分析总结得到，试图将容忍因子限定在一个特定的范围对于判定钙钛矿相的稳定性是一个充分条件而不是必要条件，而且传统的能够成功解释氧化物和氟化物钙钛矿相稳定性的容忍因子判据无法解释无机化合物 ABi_3 的钙钛矿相稳定性。关于预判混合化合物的钙钛矿相稳定性还有新的难点是上述讨论的都是纯净无机碘化物，但需要提出的是，对于新型混合钙钛矿相化合物的稳定性不一定能够在纯净无机物的模型中得到预测。

在后续章节，作者将通过引入重卤化物和氧化物、氟化物的化学性质和物理性质的差别再去优化容忍因子判据。在多考虑化学性质和物理性质的差别后，对于数据库中的无机卤化物的钙钛矿相稳定性判断的准确率可达到 92%。对于混合钙钛矿相化合物的预测则是一个挑战，但是混合化合物的无机部分适用于此预判模型。

第三章 无机钙钛矿相形成稳定性判据研究

3.1 模型构建原理

包含氯、溴、碘阴离子的结构与氟化物或氧化物有几个重要的化学性质的区别。这些区别来源于 Shannon 半径和容忍因子的定义。

- (1) 阴离子的半径变大。碘离子的 Shannon 半径是 2.20Å, 氟半径 1.28, 氧半径 1.35。
- (2) 重卤化物的电负性变小: I 的 Pauling 电负性 2.66, O 3.16, F 3.98。这意味着重化物和金属有拥有更大共价性的趋势, 所以在卤族元素从上之下共价性增加, 对于容忍因子的使用条件硬球模型的适用性减弱。

在此, 列出两条对于氟化物和氧化物中两条重要的调整:

- (1) 阳离子修正半径: 对于重卤化物, 考虑到 Shannon 半径的偏差, 对于 p、d、f 区金属需要使用一组不同的阳离子半径
- (2) 除容忍因子外需考虑的附加几何因素: 一个恰当合适的容忍因子是形成钙钛矿相化合物 ABX_3 的必要条件而非充分条件, 此处 ABX_3 特指重卤化物 ($X=Cl, Br, I$)。这是由于阴离子的尺寸越大。其他几何因素, 特别是 BX_6 八面体与给定的金属阳离子的大小匹配度, 与容忍因子判据在决定钙钛矿相稳定性上有同等的重要程度。

3.2 阳离子修正半径

现在在容忍因子计算中大量使用的 Shannon 半径是仅从氧化物和氟化物进行计算的, 对于电负性小的阴离子, 将在该阴离子和金属之间形成的链接键中共价键的成分将变大。这一现象是被 Shannon 和他的合作者们承认, 并在一系列论文中用共价键参数进行量化它, 即量化 Shannon 离子半径计算结果和实际离子键之间的偏差^[8]。共价性的增加的影响是金属和对应阴离子之间化学键的键长将变短, 并比两个元素对应离子的 Shannon 离子半径之和的小。对于一个给定的化学键, 其链接的两个元素的原子对应的恰当的 Shannon 半径之和被叫做 Shannon 键长, $D_{shannon}$ 。如果实验的两个原子之间距离的变化是由于全部或部分增加的共价性, 由于 p 区和 d 区的金属的正电性比较小。这些化合物由于金属和对应的阴离子的电负性的差值很小, 所以共价性变大。但是这一效应对于价电子在 s 区和 f 区的金属会减弱。

为了更好的描述钙钛矿相中非氧化物和氟化物的 Shannon 半径去计算容忍因子, 也为了查看 $D_{shannon}$ 对于重阴离子的偏差, 需要对钙钛矿相中涉及到的金属和卤化物化学键的键长进行了重新计算。重新计算的原因是修正容忍因子提高此判据的精确性, 进而更好的预测稳定钙钛矿相 AMX_3 结构中 M-X 化学键的键长。正如之前所提到过的, B 位置对应的金属阳离子与卤素原子进行了 6 配位的 BX_6 构型, 因此 B 位置可视为在 BX_6 八面体的中心。为了更好的研究钙钛矿相中 B-X 化学键的键长, 将上述 M-X 化学键的键长在此处定义为 MX_6 八面体中 M-X 化学键的键长。其中 M 是选定的金属元素, X 是需要配位的卤族元素。需要选择的 B 位置对应的金属元素是有限制的, 需要选择一些能形成 ABX_3 结构的二价金属。而由于本文主要探讨的是 $APbI_3$ 构型, 本次查看的 M 元素选择列表为: Cr, Ge, Pb。实验中采用室温及大气压并选择使用 Crystal Works 软件在 ICSD 数据库中进行探测, 在选定的某一 M 元素周围进行卤素原子的六配位。总共有 38 个化合物进行了探测。

在计算中使用了从无机晶体结构数据库 (ICSD) 中的晶体结构数据以及相关文献中已知的数据。对于一个被列入计算的结构需满足以下条件:

- (1) 化合物中需要包含一个正2价的金属阳离子
- (2) 正2价金属需要被卤素原子六配位且化合物中无其他除配位外的阴离子
- (3) 化合物的结构需在室温和正常大气压下被判断

在满足上述条件的结构中，我们探测了金属-碘化物的内配位层之间的距离是由晶体结构决定的。表格3-1中列出的是这些键长的平均值。为了计算阳离子修正半径，只需要将对应卤素原子的Shannon离子半径从M-X键长中减去即可。

表3-1 计算M-X化学键键长均值和偏差

化学键	实验得出键长	标准差	所计算的化合物数目
Pb-I	3.23	0.06	10
Pb-Br	2.90	0.06	4
Pb-Cl	2.71	0.1	6
Pb-F	2.43	0.03	9
Cr-I	2.88	0.04	4
Cr-Br	2.68	-	1
Ge-I	2.97	0.07	4

把实验中计算得到的键长的平均值与DShannon进行比较，对于所有列入考虑计算的氟化物而言，两者的长度十分相近。但是对于氯化物，溴化物和碘化物，所有在上述被列入考虑的化合物展现了客观的与Shannon键长，即Shannon离子半径之和的偏差。对于计算的d区金属元素Cd, Ti，通常他们的键长的实际值与Shannon键长相比减少了0.075-0.1 Å。对于d区金属元素而言，随着配位的卤素原子从氯过渡到更重的碘阴离子，其真实化学键的键长与Shannon键长的偏差值将变大。P区的过渡金属也在实际得出键长和Shannon键长中展现出明显的差值，Pb-Br键长的平均值计算后约比其Shannon键长短0.21 Å。

如果Shannon键长与实际计算中的化合物键长的偏差来源于已被证明会增加的化学键中的共价键成分，那么这应该导致金属元素和对应卤素元素的电负性差值能够很好的符合Shannon键长与实际化合物键长的差值，即两者存在正相关关系。图3-1表示金属卤素电负性差值与实际检测值D_{obs}和DShannon的差值的关系图。从图中可以看出，两个变量之间有一个相关性，越小的M-X电负性差值趋向于导致实验值与Shannon键长的差距越大。这表明Shannon键长和实际检测键长的偏差至少有一部分是由于使用重卤化物阴离子而导致的M-X化学键的共价性增加。

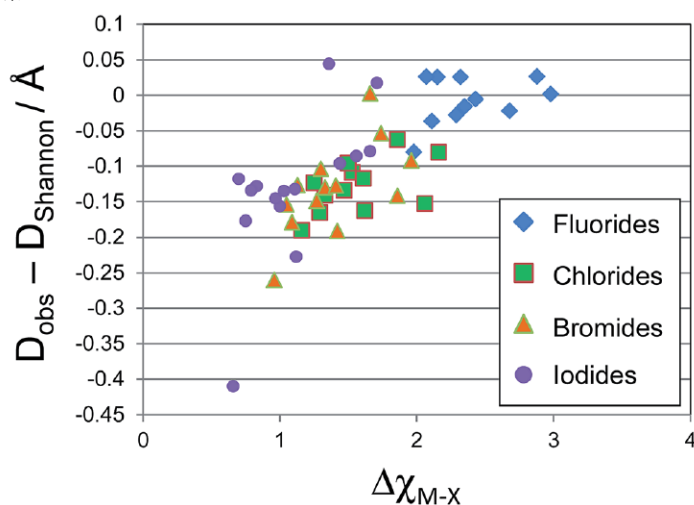


图3-1 化学键M-X元素电负性差值与Shannon键长

这些在预期内的离子间距离的偏差，将会影响结构稳定性的判定计算。由于键长的计算偏差以及键长计算同时依赖于阴离子和阳离子，所以对于已知的全部Shannon键长，不存在

一个整体校正因子或者一个调整的容差系数使其普适于所有的Shannon键长修正。鉴于此，本文的建议是对于重卤化物单独使用计算好的特定键长，即对于每一键长统计其所在的化合物进行计算其的阳离子修正半径。

此时的阳离子修正半径与其化学键对应的卤素阴离子相关。阳离子修正半径可以从之前计算出的每一个化学键的键长均值减去氯，溴，碘在化学键中的离子半径（氟化物中氟元素的离子半径为1.285° A，氯化物中减去1.85° A，溴化物减去1.96° A，碘化物减去2.20° A）我们可以进一步得到选择的B位置对应的M元素的阳离子修正半径：

表3-2 在被卤素原子六配位后的阳离子修正半径与Shannon半径比较

阳离子	六配位 Shannon 离子半径	碘化物中离子半径	溴化物中离子半径	氯化物中半径
Pb	1.19	1.03	0.98	0.99
Cr	0.80	0.70	0.72	0.82
Ge	0.73	0.77	—	—
Sr	1.16	1.18	—	—
Tm	1.03	0.95	—	0.93
Yb	1.02	0.93	1.05	0.86
Dy	1.07	0.97	—	—
Sn	1.15	0.97	—	—

由此可见，对于非氟化物和氧化物的卤化物而言，计算容忍因子判据时采用的阳离子半径需在实验中进行重新测定后再进行计算。

3.3 附加的几何因素：八面体因子

如果只考虑容忍因子，那么哪怕是使用实验计算后的阳离子修正半径而不使用Shannon半径也无法充分预测无机化合物ABX₃结构的钙钛矿相稳定性。容忍因子判据是根据A位置选定的阳离子的大小与BX₆八面体大小是匹配而决定的，但是它没有考虑到B位置对应的阳离子是否与匹配的六配位卤素原子大小相符合，例如B位置对应的阳离子大小能否适合由六个阴离子构建的八面体的中心空位大小。由六球体密排时中间空位大小

$$r_{hole} = 0.41r_x \quad (3-1)$$

因此对于钙钛矿相结构，假设其适用于硬实球模型，B位置对应的阳离子若半径小于0.41r_x将在阴离子发生重合的情况下进行八面体构建。对于钙钛矿结构的氧化物和氟化物我们不需要考虑这一判据的原因是氧和氟元素对应的原子、离子半径都很小，约为0.55Å和0.52Å。此时小于0.41r_x的阳离子半径很少，且多数不会形成钙钛矿相的氧化物和氟化物。然而，碘离子形成六配位八面体时其离子半径为0.90Å，许多可能形成钙钛矿相碘化物的B位置对应的阳离子半径小于0.41r_I。为了准确描述B位置对应的阳离子大小能否适应X₆八面体，一些研究者们提出了八面体因子μ，其公式如下：

$$\mu = \frac{R_B}{R_x} \quad (3-2)$$

关于容忍因子t和八面体因子μ的图表被称为结构分布图表。这样一个结构图表将同时表示出钙钛矿相结构中A位置和B位置对应的阳离子。关于碘化物的容忍因子和八面体因子及是否能形成钙钛矿化合物如表3-3和表格3-4所示。其中关于Pb, Cr, Ge的化合物键长用的是之前算出的钙钛矿结构中键长，剩余的化合物键长及B位置阳离子修正半径来源于参考文献^[11-38]。关于该化合物能否在室温和大气压形成钙钛矿相化合物的文献查询来源见表格4-1。

表3-3 能形成钙钛矿相的碘化物的容忍因子与八面体因子

化合物	容忍因子 t	八面体因子
CsPbI ₃	0.89	0.47
CsYbI ₃	0.92	0.43
CsDyI ₃	0.91	0.44
CsSnI ₃	0.91	0.44
CsCaI ₃	0.93	0.42
CsTmI ₃	0.92	0.44
RbTmI ₃	0.88	0.43
RbDyI ₃	0.88	0.44

表3-4 不能形成钙钛矿相的碘化物的容忍因子与八面体因子

化合物	容忍因子 t	八面体因子
CsCrI ₃	1.00	0.32
RbSnI ₃	0.87	0.44
RbPbI ₃	0.86	0.47
RbCrI ₃	0.96	0.32
CsMnI ₃	0.99	0.33
CsNiI ₃	1.04	0.26
TlMnI ₃	0.94	0.33
RbGeI ₃	0.96	0.36
TlGeI ₃	0.92	0.36
CsVI ₃	0.99	0.31
CsMgI ₃	0.98	0.33
CsTiI ₃	1.00	0.30
RbVI ₃	0.95	0.31
RbTiI ₃	0.96	0.30
CsCrI ₃	0.86	0.53
RbCaI ₃	0.89	0.41
KCaI ₃	0.88	0.41
TlFeI ₃	0.96	0.30
TlCdI ₃	0.92	0.37
KTmI ₃	0.86	0.43
CsGeI ₃	0.92	0.36
KTiI ₃	0.95	0.30
TlPbI ₃	0.85	0.47
RbYbI ₃	0.88	0.43

在计算容忍因子和八面体因子后，画出的碘化物 t - μ 结构分布图表如图3-2所示。蓝色圆点表示存在稳定的钙钛矿相形成，红色叉号表示无机化合物无法形成钙钛矿相，蓝色三角表示稳定的有机-无机杂化钙钛矿相形成，红色菱形表示无法形成稳定的有机-无机杂化钙钛矿相。虚线是两个在下面讨论中提到的两条分界线。在图中MAPbI₃和AGeI₃化合物被特别标注。从图中可见，能够应用于光伏应用的钙钛矿相结构在一个特定的区域内形成。这一区域有两条明显的定义分界线。第一条低水平分界线是八面体因子的常数值水平分界线，表示

钙钛矿相的形成范围是 μ 大于0.41。在这条水平分界线之下，所有的已知无机化合物ABiI₃都无法形成钙钛矿相的化合物。对于无机碘化物而言，这一分界线的数值与无机氧化物ABO₃的分界线数值相近（从参考文献得知氧化物的八面体因子最低分界线为0.425^[9]）。此外，基于八面体因子 $\mu = 0.41$ ，再代入之前计算过的阳离子修正半径，我们可以得到对于某一特定卤素原子，可以与它配对的B位置对应的元素有哪些。对于碘元素的计算如表格3-5所示。第二条分界线是一条竖直分界线，对于容忍因子修正后的计算数值而言，竖直分界线是容忍因子 $t=0.875$ 。对于容忍因子低于0.875的化合物，有六个已知的ABiI₃构型化合物（RbPbI₃, RbSnI₃, KTmI₃, TlPbI₃, CsSrTl₃, NH₄PbI₃），但是没有一个化合物是钙钛矿相结构。对于这些非钙钛矿相结构，有一些是目前未知的化合物是由其他已知化合物的公共元素拼接而成的（NaPbI₃, KSnI₃, NaSnI₃）。上面提到的三个未知的化合物也是计算容忍因子之后发现它们的容忍因子小于0.875，位于分界线的左侧。而至于被列入计算的化合物KPbI₃，由于目前没有明确的文章表明这个化合物的结构，所以此文章没有把它列入统计结构分布地图中。

关于碘化物钙钛矿结构形成的八面体因子的上限，在我们计算的图表中无法明确的出其具体上限，但是根据理论推测它应该存在一个八面体因子的上限。否则当B位置对应的阳离子大小远远大于0.41倍的阴离子半径大小时，会发生八面体的扭转变形导致稳定的八面体结构不复存在。在计算中唯一一个八面体因子 μ 大于0.47的碘化物是CsSrI₃，它的八面体因子计算值是0.53。所以如果想探讨碘化物八面体因子的最大值，可以在0.53以上的值进行探究。

对于容忍因子的上限在计算统计的结构分布图表中也无法明确容忍因子的具体上限，由于这里没有无机化合物的同时满足容忍因子 t 大于0.92且八面体因子 μ 大于0.41。如果想要得到更大的容忍因子，需要在选择ABiI₃构型的元素对应的离子时选择一个较大半径的A位置对应的阳离子和一个较小半径的B位置对应的阳离子。半径最大的在元素周期表中的阳离子是Cs⁺，在配位数12时半径为1.88Å。如果Cs⁺与一个假定恰好满足八面体构型判据和容忍因子判据的最小半径的B位置对应的元素的阳离子配对，那么B位置对应的离子半径最小为：

$$R_{B-\min} = 0.41R_I = 0.41 \times 2.20 = 0.90\text{\AA} \quad (3-3)$$

但是在代入计算容忍因子时，此时的容忍因子只有0.93。如果选择一个更小的B位置对应的离子半径会导致由于其离子半径过小而无法满足八面体因子判据，也会因为无法满足八面体因子判据而不能形成稳定的钙钛矿相。所以我们由此初步判定，对于简单的无机钙钛矿相化合物，在满足八面体因子判据的情况下，它所能达到的最大容忍因子为0.93。如果想要达到比0.93更大的容忍因子数值，那么将需要考虑使用更复杂结构的阳离子。

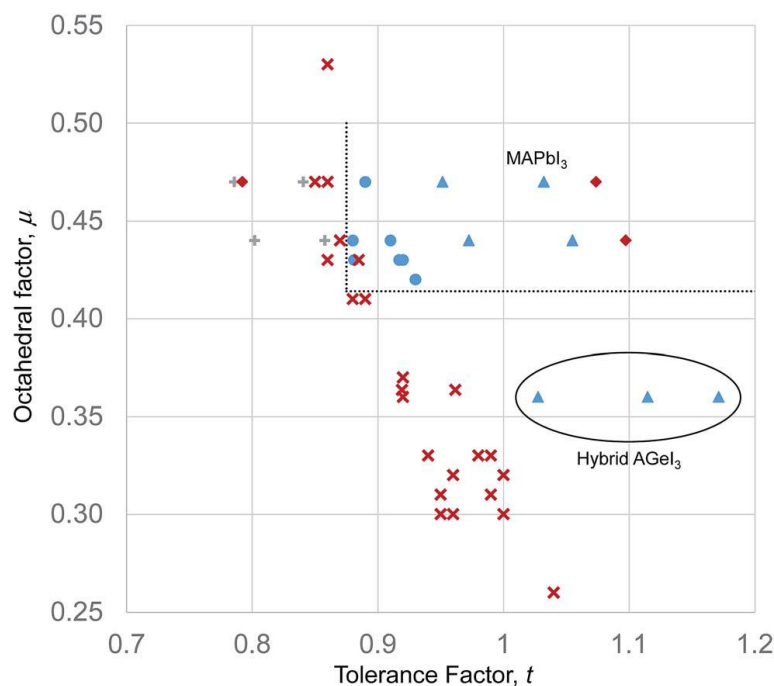


图3-2 碘化物ABi₃的结构分布

表3-5 在碘六配位后的B位置可以选择的阳离子

阴离子	判据	碘化物八面体因子判据	阳离子
I	阳离子半径大于阴离子半径的 0.45 倍	0.90	Ca, Sr, Pb, Sn, Yb, Dy, Sm, Tm

3.4 本章小结

对于钙钛矿相无机碘化物,结构分布图和分界线可以成功预判32个已知的有ABi₃构型的无机化合物中的31个化合物能否在室温和大气压下形成钙钛矿相。对于RbYbI₃,这一化合物在使用八面体因子判据和容忍因子判据时处在钙钛矿相稳定形成区,但是已知研究发现表明这一化合物在实际中无法形成稳定的钙钛矿相,属于非钙钛矿相化合物。虽然对于RbYbI₃化合物预判能否形成稳定钙钛矿相化合物发生偏差,但由于此化合物在结构分布图中处在里边界很近的位置,在提高阳离子修正半径的计算精度,进一步提高结构分布图的精确度后,此化合物可以在结构分布图中被修正。

第四章 有机-无机杂化钙钛矿相形成稳定性判据研究

4.1 模型构建原理

在此部分讨论中,有机部分在钙钛矿相结构中通常指 A 位置对应的阳离子选用了有机阳离子。而在后续讨论中本文将铵阳离子列为有机部分进行讨论。在选择有机阳离子的已知研究中被证明可成功形成钙钛矿相的有机阳离子如下:有机胺离子(CH_3NH_3 , MA^+) 氟代甲脒(FA^+ , $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{NH}_2$)。其中,只使用一种有机阳离子的下列有机无机杂化物已经被研究证明他们的晶体结构: MAPbI_3 , MASnI_3 , MAGel_3 , FAPbI_3 , FASnI_3 。对于使用如同无机碘化物一样的结构分布图预判能否形成稳定钙钛矿相化合物的难点是没有充足的数据支撑,即使模型提出后也无法进行复查其准确性。目前只有少部分的有机-无机杂化钙钛矿相化合物被研究出其结构,所以这也为检测预判系统的准确性带来困难。即使对于已有的化合物进行分析后得出了十分可靠的钙钛矿相稳定性的分析模型,此模型也无法保证适用于预测未知结构并进行判断位置结构的钙钛矿相稳定性。

首先需要解决的是确定混合物中有机阳离子 A 的大小, Cheetam 等研究者们采用了多种模型去研究有机分子团阳离子的大小。量化得到分子团离子公式为:

$$r_{\text{Aeff}} = r_{\text{mass}} + r_{\text{ion}} \quad (4-1)$$

其中 r_{mass} 是分子质量重心到分子团内最远的非氢原子的距离, r_{ion} 是氮阴离子的 Shannon 离子半径 $1.46\text{\AA}$ 。

表4-1 有机阳离子团离子半径计算

有机阳离子团	离子半径 $\text{\AA}$	化学式
MA	2.16	CH_3NH_3
FA	2.53	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{NH}_2$
NH_4	1.46	NH_4
EA	2.74	

在使用这些半径的情况下,并对 B 位置对应的阳离子采用之前计算过的阳离子修正半径计算钙钛矿结构的容忍因子和八面体因子,可以对已知的混合钙钛矿碘化物做出判断,并标注在图 3-2 的结构分布图表中。

4.2 数据分析及初步判据

可以看到的是,由于有机阳离子半径交大,所以他们计算出的容忍因子数值较高,处在大多数无机化合物容忍因子数值的右侧。而八面体因子由于 B 位置和 X 位置对应的离子保持不变而不发生变化。含有铅和锡元素的含有有机成分的化合物对于无机化合物的分界线以及能否形成稳定钙钛矿相的判据也适应的很好。算出的 MAPbI_3 , MASnI_3 分别有 0.95 和 0.97 的容忍因子数值。这两个化合物均能形成钙钛矿相结构。实际上, MASnI_3 是已知的在室温和大气压下唯一能够形成不发生扭转的钙钛矿结构的碘化物。这一事实与算出的 MASnI_3 的容忍因子数值最高且接近于相匹配,它是在目前计算的碘化物中容忍因子最接近 1 的化合物。但是 FAPbI_3 和 FASnI_3 的容忍因子大于 1, 分别是 1.03 和 1.06。这两个容忍因子大于 1 的化合物仍被验证在室温和大气压下形成稳定的钙钛矿相化合物,从而说明容忍因子大于 1 的化合物仍可以形成钙钛矿相。但是 EAPbI_3 , EASnI_3 两个化合物不能形成钙钛矿相,他们的容

忍因子分别为 1.07 和 1.10，这也说明了存在容忍因子数值的上限，而这个上限对于有机-无机杂化碘化物约在 1.06-1.07 之间。而一个只用铵离子作为 A 位置对应的阳离子的化合物 NH_4PbI_3 ，其容忍因子数值计算为 0.79，它位于稳定形成区之外，同时也被证实无法形成钙钛矿相化合物^[10]。

此外，一些包含 Ge 二价阳离子的杂化钙钛矿相化合物也已经被证实他们的结构且不在稳定形成区，如图 3-2 所示。MAGeI₃, FAGeI₃, ACGeI₃ 是由 Kanatzidis 分析证明他们的结构^[11]。其中最后一个化合物中包含 AC 阳离子，其半径以前没有计算过，对于 AC ($\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2^+$) 其阳离子半径估算如下：在 AC 有机阳离子团中，已知 C-N 化学键键长为 1.305 Å，简化模型为考虑碳原子作为有机阳离子团的中心，则 $R_{\text{mass}} = 1.305 \text{ Å}$ 。再次基础上，运用公式 (4-1) 可算得 AC 有机阳离子团的阳离子的半径约为 2.77 Å，远大于 MA 和 FA 有机阳离子团的半径。所以此三种化合物的八面体因子小于 0.41，进而无法处在稳定形成区。

此外，ACGeI₃ 的容忍因子计算后为 1.17，所有之前提到的包含 Ge 阳离子的化合物都表现出扭转的配位八面体，即在八面体中有三个较短的 Ge-I 化学键还有三个较长的 Ge-I 化学键。但是这个特殊的结构将带给在计算包含 Ge 阳离子的化合物时，它对应的八面体因子判据和容忍因子判据可适当放宽。由于目前该特定结构只对 Ge 阳离子化合物作用，所以对于有机-无机杂化钙钛矿相化合物需要除容忍因子判据和八面体因子判据之外的更为具体的判据进行缩小范围进而提高准确性。

综上所述，稳定的钙钛矿形成去容忍因子小于 1.06，但是因为目前可供探测的数据样本过少，这一结论对于有机-无机杂化钙钛矿化合物而言还需要进一步的验证。只有在样本基数足够大的时候，我们才能够对目前这一假设性结论有更好的判断，但是对于一个未知的有机-无机杂化化合物能否形成相对稳定的钙钛矿相化合物的预判时，这一结论也可以作为初步验证让我们对于这个未知结构有一个初步的判断。此外，对于有机-无机杂化钙钛矿相化合物结构的预判还需满足八面体因子判据 μ 大于 0.41，鉴于八面体因子判据中涉及到的元素对应的离子仍处在无机范围内，所以八面体判据对于有机-无机杂化化合物和无机化合物是有普适性的。

表 4-2 在文章中提到的碘化物钙钛矿结构参考文献

	Pb	Sn	Ge	Cr	Mn	Fe	Cd	Ti	V	Ni	Ca	Sr	Mg	Yb	Tm	Tm
K											12				13	
Rb	14	14	16	17		18		19	19		20			21	13	22
Cs	14,26,27	23,25	16	27,28	28,29				19	30	20,31,32	32	42,43	21		22
Tl	33,34				35	35	18									
MA	36	37	38													
FA	36	36	38													
AC			38													

4.3 本章小结

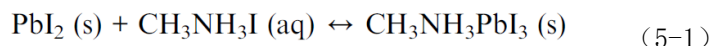
对于钙钛矿相化合物稳定性的判断，目前常使用的方法是容忍因子判据。容忍因子判据对于氧化物和氟化物的预判结果准确性十分高，是一个可靠的判据并不需考虑其他因素。然而对于太阳能制作材料需要的钙钛矿相化合物而言，碘化物、溴化物和氯化物的使用使容忍因子判据存在偏差，准确性有所降低。容忍因子模型准确性的降低来自于 Shannon 半径的不准确性以及八面体扭转体系的出现。鉴于以上两点，本章提出了两种对应的解决方案。第一种是对容忍因子判据公式中涉及到的 A 位置对应的阳离子采用阳离子修正半径 $\ast$ ，阳离子修正半径将把阳离子和卤素阴离子进行配位，并在 ICSD 数据库中使用软件模拟测量

选定金属阳离子和卤素阴离子之间化学键的键长，由键长平均值测定阳离子修正半径*。第二个解决方式是把八面体因子考虑进来，作为测量八面体中 B 位置对应的阳离子和卤素配位阴离子的匹配程度的测量。在这两个解决方法并计算出相应数值后，对已知的可形成 ABI3 碘化物结构的所有已知结构的碘化物进行结构分布图统计，并给出了对于无机碘化物预判能否形成稳定钙钛矿相化合物的两条定义分界线：容忍因子 t 大于 0.875 且八面体因子 μ 大于 0.41。对于有机-无机杂化钙钛矿相化合物，由于目前已被证明结构的化合物数目偏少，且存在关于有机阳离子半径测量的问题。文中引入了 Cheetam 等研究者研究发现的有机阳离子团的半径公式，对目前已研究出的有机-无机杂化钙钛矿相碘化物进行分类。在总结后发现对于含有机成分的容忍因子存在一个上限 1.06，且同时需要满足八面体因子判据 μ 大于 0.41。

第五章 钙钛矿太阳能电池化学稳定性

目前对于钙钛矿太阳能电池的能否广泛应用于光伏产业的两大关键因素是太阳能转换效率和钙钛矿太阳能电池设备的稳定性。

钙钛矿太阳能电池的化学稳定性此处定义为在不同的气压和温度下，在钙钛矿相化合物薄膜上发生的一系列化学反应。对于钙钛矿太阳能电池的稳定性来说，化学稳定性是十分重要的。下面将以甲胺铅碘（MAPbI₃）为例具体说明可能发生的反应方程式



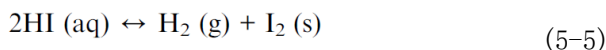
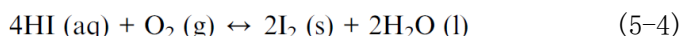
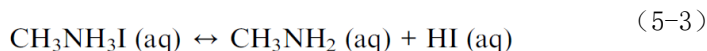
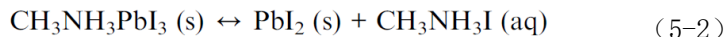
对于化学方程式（5-1），如果反应正向进行则是甲胺铅碘的形成过程，如果反应从右向左进行则是钙钛矿相甲胺铅碘的分解过程。对于其他类似构型的钙钛矿太阳能电池材料来说，他们将会发生与甲胺铅碘相似的反应方程式，例如 MAPbBr₃, MAPbI₂Cl, 他们发生化学方程式的不同只是对应卤素阴离子的不同，其余反应的参与物和生成物的规律完全相似。

一般来说，有两条主要路线分解 CH₃NH₃PbI₃。首先，如果 PbI₂ 和/或 CH₃NH₃I 与其他组分结合，然后化学平衡可以在负方向驱动反应（5-1），导致钙钛矿在钙钛矿薄膜中的分解，因此降低钙钛矿太阳能电池的化学稳定性。第二种方法是薄膜中的钙钛矿相的化合物可以在某些条件下直接降解成其他化学物质。

材料本身降解的协同作用在不同的环境条件下将导致不同的能够影响钙钛矿太阳能电池化学稳定性的问题。通常情况下，钙钛矿太阳能电池易受以下四个因素的影响：氧气和水分，紫外线，溶液溶解过程（溶剂，溶质，添加剂）和温度。本章将主要探讨潮湿空气下钙钛矿可能发生的分解反应方程式，在结合目前已知的钙钛矿太阳能电池的稳定性实验探究的基础上，提供相应的解决方案。

5.1 在潮湿含氧气的气体中的钙钛矿太阳能电池的稳定性

在钙钛矿太阳能电池的组装和测试过程中，氧气和大气中的水分可以直接影响关于钙钛矿结构稳定性反应(5-1)中的组分或参与化合物。首先，由于对水敏感度高的 CH₃NH₃PbI₃ 在水存在情况下倾向于发生水解反应，进而导致钙钛矿相化合物的降解，水解反应机理如下：



应该注意的是水分，氧气和紫外线辐射对于降解过程是不可或缺的。除此之外，化学反应（5-3）的反应平衡将导致 CH₃NH₃I, CH₃NH₂ 和 HI 在钙钛矿化合物薄膜中共存。在存在 HI 的情况下，钙钛矿相化合物的下一步降解有两种方法：

(1) 在氧气存在的情况下，可能发生氧化还原反应（5-4）

(2) 在 UV 辐射下可能发生光化学反应（5-5）

随着上述两种过程中对 HI 反应物的消耗，将使化学反应（5-3）沿正向持续进行。

有机-无机钙钛矿相卤化物的降解对水分和氧气的存在和含量灵敏度很大,因此大部分的钙钛矿太阳能电池制造流程需要在一个手套式操作箱中进行充入惰性气体处理后进行制作电池的操作。然而,当组装的装置在手套式操作箱的外部环境中进行测量时,实验者们观察到了显著的有机-无机杂化钙钛矿相卤化物的分解。通过查阅文献得知^[39],目前已经探测出的数值是甲脒铅碘在湿度为 55%时随着其颜色显著的从深棕色变成黄色标注着钙钛矿相卤化物开始分解。钙钛矿相化合物的降解导致了太阳能转化效率的不必要的降低,进而由于对湿度的敏感性,钙钛矿太阳能电池无法在室外进行工作。

5.2 本章小结

钙钛矿太阳能电池的稳定性取决于多个潜在的退化因素,但从本文上述讨论中可知,对于需要在室外工作的钙钛矿太阳能电池,湿度是造成太阳能转换效率损失最严重的影响因素。这些外在影响因素的存在将激活不同的钙钛矿相化合物降解机制,其中涉及到钙钛矿相化合物和太阳能电池设备中的其他材料。但是,恰当的使用电池封装工艺已被证明是有效地将设备与这些外部降解源进行隔离的方法^[40]。Bella 等研究者们表明用含有防水含氟聚合物的涂料涂覆电池以吸收紫外光并在可见光范围内再发射,可以提高钙钛矿太阳能电池转换效率并限制光降解。在通过聚合物涂层给予环境保护后检测钙钛矿太阳能电池的工作时长和太阳能转换效率,被测试的太阳能电池的效率超过 20%,稳定工作时长超过 500 小时。但需要注意的是,对于钙钛矿太阳能电池设备,除了外在影响因素可能导致化合物降解之外,潜在的钙钛矿相化合物结构本身的内在不稳定性也是可能导致降解发生的原因。而内在钙钛矿化合物的不稳定性将对电池设备中的其他材料产生影响。

第六章 结论

本篇文章对于钙钛矿太阳能电池材料 ABI3 的预判钙钛矿相稳定的容忍因子模型和八面体因子模型进行了详尽的分析。

在容忍因子的稳定性预判模型上对于重卤化物钙钛矿相的预判存在一定偏差。文章第三章着重分析了容忍因子预判钙钛矿相稳定模型的偏差的来源：使用来源于氧化物和氟化物的 Shannon 半径计算重卤化物，由于重卤化物的共价性变强，金属-卤素阴离子化学键中的共价键成分变大，所以将导致测出的实际离子半径大于 Shannon 离子半径计算值。此外，由于存在八面体扭转体系，所以钙钛矿相的化合物（例如碘化物）需要加入一个关于八面体稳定性的判据，即八面体因子。在八面体因子加入并使用阳离子修正半径对已知的无机碘化物进行计算后，将 32 个碘化物进行结构分布画图。在图中发现了两条定义无机碘化物能否形成钙钛矿相的分界线：容忍因子 t 大于 0.875 且八面体因子 μ 大于 0.41。对于容忍因子和八面体因子判据的上限无法从计算数据和图表中获得，有待进一步的研究。

对于有机-无机杂化钙钛矿相化合物形成钙钛矿相及其稳定性的预判的难点是目前不够多的数据无法进行验证以及有机阳离子团的半径无法精确确定。Cheetam 等研究者发现了有机阳离子半径公式，本文引入此公式对常用的两个分子团的离子进行计算，同时在已知结构的有机-无机杂化钙钛矿相碘化物进行容忍因子判据的计算，发现了对于有机阳离子容忍因子判据的上限存在于 1.06-1.07 之间。由于 BX6 八面体中不涉及到有机成分，因此八面体判据对有机-无机杂化钙钛矿化合物依然适用。虽然有机-无机模型的数据来源较少，对于一个位置的有机-无机 ABI3 结构判断其能否形成稳定的钙钛矿相结构时，我们仍然可以将本文中列出的有机-无机杂化碘化物的判据应用于此未知结构进行初步判断或运用此判据去扫描寻找合适的能组成稳定钙钛矿结构的化合物组成。

关于在实际工作中的太阳能电池的稳定性，本文分析了在潮湿环境下可能的降解机理，并在目前已被证实的实验的说明其降解机制，并提出了一个解决方案。

参考文献

- [1] 刘文强. 杂化钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究[D]. 河南:河南大学材料学院,2015:50-55.
- [2] 冯黎明.钙钛矿结构化合物的计算机预报和实验合成[D].上海大学,2008
- [3] A. Walsh, Nat. Chem., 2015, 7, 274–275.
- [4] J. Shi, J. Dong, S. Lv, Y. Xu, L. Zhu, J. Xiao, X. Xu, H. Wu, D. Li, Y. Luo and Q. Meng, Appl. Phys. Lett., 2014, 104, 063901.
- [5] N. Chander, A. Khan, P. Chandrasekhar, E. Thouti, S. K. Swami, V. Dutta and V. K. Komarala, Appl. Phys. Lett., 2014, 105, 033904.
- [6] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Grätzel and T. J. White, J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 5628–5641.
- [7] W. Li, H. Dong, L. Wang, N. Li, X. Guo, J. Li and Y. Qiu, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 13587–13592.
- [8] 田永君, 曹茂盛, 曹传宝, 先进材料导论, 【M】. 哈尔滨工业大学出版社哈尔滨2005
- [9] M. Safdari, A. Fischer, B. Xu, L. Kloo and J. M. Gardner, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 9201–9207.
- [10] C. C. Stoumpos, L. Frazer, D. J. Clark, Y. S. Kim, S. H. Rhim, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, J. I. Jang and M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 6804–6819.
- [11] E. T. McClure, M. R. Ball, W. Windl and P. M. Woodward, Chem. Mater., 2016, 28, 1348–1354.
- [12] A. C. Lindsey, M. Zhuravleva, L. Stand, Y. Wu and C. L. Melcher, Optical Materials, 2015, 48, 1-6.
- [13] G. Schilling, C. Kunert, T. Schleid and G. Meyer, Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1992, 618, 7-12.
- [14] D. M. Trots and S. V. Myagkota, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69, 2520-2526.
- [15] G. Thiele and B. R. Serr, Zeitschrift Fur Kristallographie, 1995, 210, 64-64.
- [16] G. Thiele, H. W. Rotter and K. D. Schmidt, Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1989, 571, 60-68.
- [17] L. Guen, R. Marchand, N. Jouini and M. Tournoux, Revue De Chimie Minerale, 1978, 15, 340-345.
- [18] H. W. Zandbergen, G. C. Verschoor and D. J. W. Ijdo, Acta Crystallographica Section B Structural Science, 1979, 35, 1425-1427.
- [19] H. W. Zandbergen, Journal of Solid State Chemistry, 1981, 37, 308-317
- [20] E. Beurer, J. Grimm, P. Gerner and H. U. Gudel, Inorganic Chemistry, 2006, 45, 9901-9906
- [21] S. H. Wang and M. Zhao, Journal of the Less-Common Metals, 1987, 127, 219-224.
- [22] C. Hohnstedt and G. Meyer, Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1993, 619, 1374-1378.
- [23] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas and M. G. Kanatzidis, Inorganic Chemistry, 2013, 52, 9019-9038.
- [24] C. K. Moller, Nature, 1958, 182, 1436-1436.

- [25] I. Chung, J.-H. Song, J. Im, J. Androulakis, C. D. Malliakas, H. Li, A. J. Freeman, J. T. Kenney and M. G. Kanatzidis, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, 8579-8587.
- [26] G. Thiele, H. W. Rotter and K. D. Schmidt, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1987, 545, 148-156.
- [27] L. Guen, N. Jouini and A. Verbaere, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 1979, 35, 1554-1557.
- [28] G. L. McPherson, L. J. Sindel, H. F. Quarls, C. B. Frederick and C. J. Doumit, *Inorganic Chemistry*, 1975, 14, 1831-1834
- [29] J. P. Sanchez, J. M. Friedt, B. Djermouni and G. Jehanno, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1979, 40, 585-590.
- [30] A. D. Raw, J. A. Ibers and K. R. Poeppelmeier, *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 192, 34-37.
- [31] M. Zhuravleva, B. Blalock, K. Yang, M. Koschan and C. L. Melcher, *Journal of Crystal Growth*, 2012, 352, 115-119.
- [32] M. Suta and C. Wickleder, *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3, 5233-5245
- [33] M. Kocsis, Ieee, Ieee and Ieee, in 1999 Ieee Nuclear Science Symposium - Conference Record, Vols 1-3, Ieee, New York, 1999, pp. 741-743
- [34] W. Stoeger, *Z.Naturforsch.(B)*, 1977, 32, 975-981
- [35] H. W. Zandbergen, *Journal of Solid State Chemistry*, 1981, 37, 189-203
- [36] D. B. Mitzi, in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol 48, ed. K. D. Karlin, John Wiley & Sons Inc, New York, 1999, vol. 48, pp. 1-121
- [37] D. B. Mitzi, C. A. Feild, Z. Schlesinger and R. B. Laibowitz, *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 114, 159-163.
- [38] C. C. Stoumpos, L. Frazer, D. J. Clark, Y. S. Kim, S. H. Rhim, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, J. I. Jang and M. G. Kanatzidis, *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137, 6804-6819
- [39] B. Ma, R. Gao, L. Wang, F. Luo, C. Zhan, J. Li and Y. Qiu, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2009, 202, 33-38.
- [40] G. Niu, W. Li, F. Meng, L. Wang, H. Dong and Y. Qiu, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 705-710.
- [41] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, *Science*, 2012, 338, 643-647.

谢辞

首先十分感谢上海交大材料科学与工程学院四年来对我的培养。感谢学院能够让我在大四时有参与美国加州大学伯克利学院交流项目的机会。正是在伯克利交流的一年能够让我对钙钛矿太阳能电池材料有了认识和研究，并明确了接下来继续研究这一材料的目标。在海外交流的一学年中，正是在交大三年学习打下的良好的材料学科知识的基础得以让我能够迅速突破语言交流的问题，开展毕业设计相关实验。同时我要感谢本篇论文的指导老师郭益平教授，十分感谢郭老师愿意指导由我自主选题的毕业设计，他渊博的理论知识，深厚的学术造诣以及平易近人的作风让我心怀感恩。在伯克利交流的一学年中，我十分幸运的进入了材料科学与工程学院院长 Prf. Mark Asta 和 Prf. Matthew Sherburne 的课题组，进行了对钙钛矿太阳能电池材料晶体构型的研究。十分感谢两位老师在选题以及论文上的耐心指导和教诲。在此，向三位恩师表示我最诚挚的敬意和感谢！

感谢论文写作期间 Prf. Mark Asta 项目组博士生蔡瑶学姐的支持和帮助。对于初步接触钙钛矿相结构以及密度泛函理论，是蔡学姐用易懂的授课方式引领我进入了用 GGA, GGA+U 计算化合物能带值的大门。

此外，感谢参与论文评审和答辩的各位老师，感谢他们给了我一个审视自己四年来学习成果的机会，祝愿你们工作顺利。

最后，感谢我的父母。谢谢他们愿意支持我在大学四年中的每一次选择。父母是每一位学子求学路上的坚强后盾，正是他们的支持才会有我们更加宽广的明天。我将在日后的学习和生活中把感恩之心化作动力，回报社会。祝福我的亲人、老师和同学们。

THE MODIFICATIONS OF STABILITIES OF ABI₃ PEROVSKITE SOLAR CELL MATERIALS

Currently, there are two key issues for the application of PSCs in industry: power conversion efficiency and device stability. As previously illustrated, the present research on PSCs mainly focuses on high performance via different device structures, fabrication methods, and various analogues. Based on the rapid progress in this field, several reviews or feature articles have thoroughly described the emergence of perovskites in solar cells, future directions to improve efficiencies, and recent developments in perovskite solar cells such as materials design, novel cell structures, and underlying mechanisms. However, the stability of PSCs, which restricts their outdoor photovoltaic applications, is often ignored in studies. The issues of the degradation of perovskite and the stability of the devices should be urgently addressed to achieve good reproducibility and a long lifetime for PSCs with high conversion efficiency. Without studying the stability, we cannot transfer these exciting achievements from the laboratory to industry and outdoor applications.

The tolerance factor is a widely used predictor of perovskite stability. The recent interest in hybrid perovskites for use as solar cell absorbers has lead to application of the tolerance factor to these materials as a way to explain and predict structure. Here we critically assess the suitability of the tolerance factor for halide perovskites. We show that the tolerance factor fails to accurately predict the stability of the 32 known inorganic iodide perovskites, and propose an alternative method. We introduce a revised set of ionic radii for cations that is anion dependent, this revision is necessary due to increased covalency in metal–halide bonds for heavier halides compared with the metal-oxide and fluoride bonds used to calculate Shannon radii. We also employ a 2D structural map to account for the size requirements of the halide anions. Together these measures yield a simple system which may assist in the search for new hybrid and inorganic perovskites.

Predicting the most stable structure for a given chemical composition is an ongoing challenge in chemistry, particularly for solid state non-molecular inorganic compounds. The advent of modern computational methods has significantly advanced our ability to successfully predict the structure of a previously unknown composition.^{1,2} These computational approaches, however, remain time intensive, and are not suitable for all compounds. In contrast, simple geometric approaches to the understanding and prediction of stability in ionic solid state structures have been used for around a century. In such approaches, the constituent ions are assumed to be hard spheres, and, following the methodology of Shannon, their radii can be assumed, with remarkable success, to be constant for a given charge state and coordination number. A simple calculation of ratios of ionic radii can assess whether spheres of

a particular size can pack together in a particular structure. The perovskite structure is one of the most widely studied solid state structures, and its understanding has been greatly aided by the use of geometric approaches.

The tolerance factor alone, whether calculated using the revised radii in Table 1 or indeed the standard Shannon radii, is not sufficient for predicting the structures adopted by inorganic ABX_3 compounds. In the following discussion, geometric ratios are calculated using the revised radii shown in Table 3-1 for the B site cations. The tolerance factor assesses whether the A cation can fit within the BX_3 framework of corner sharing octahedra (referred to as the ReO_3 structure) that is found in the cubic perovskite. However, another important consideration is whether the B site cation is of the correct size to be coordinated by six anions; i.e. whether the B site cation can fit in the octahedral hole in the anion sublattice.

To assess the applicability of Shannon radii to non-oxide/fluoride compounds, and to quantify any deviation from $D_{Shannon}$ upon moving to heavier anions, a general survey was undertaken of experimental bond lengths in metal halide compounds, not limited to perovskite compounds. Given that the motivation for this work is predicting stable halide perovskite structures, we consider $M-X$ bond lengths where the metal M is a candidate for the B site of the ABX_3 halide perovskite structure. The perovskite B site is octahedrally coordinated by halide anions, so we limit our search to compounds containing MX_6 octahedra, where M is a metal from a selection to be defined shortly, and X is a halide.

Thus, in the perovskite structure, assuming the hard sphere model for the ions, B site cations with radius smaller than $0.41r_x$ cannot be coordinated octahedrally without the anions overlapping. For the oxide and fluoride perovskites, the radius of the octahedral cavity ($0.55 \text{ \AA}$ and $0.52 \text{ \AA}$ respectively) is such that only a few cations, for example P^{5+} , As^{5+} , and Si^{4+} are too small to fit within, and these cations are never found on the B site of oxide or fluoride perovskites. However, the octahedral cavity formed by six iodide anions is $0.90 \text{ \AA}$ in radius, and many potential B site cations are smaller than this, as can be seen from Table 3-1. To assess the fit of the B site cation into the X_6 octahedron, several authors have utilised the octahedral factor μ .

Then The author propose an adaptation to the traditional tolerance factor approach for use with halide perovskites in general and hybrid iodide perovskites in particular. Using revised ionic radii, that take into account greater covalency in some metal-halide bonds, and a structure map approach, a system of classification can be devised that can correctly categorise 31 out of 32 inorganic iodide perovskites. Such a system also seems to apply to the hybrid perovskites, although the Ge(II) compounds are clear exceptions due to their stereoactive lone pair. The author conclude that only a handful of cations may be successfully placed on the B site of an iodide perovskite: Pb, Sn, Yb, Dy, Tm, Sm, Ca, Sr. The Pb and Sn containing hybrid iodide perovskite compounds are very well studied.

The use of geometric ratios and stability maps is more challenging for hybrid perovskites than pure inorganic perovskites for a number of reasons which have already been discussed. In addition to the difficulties in representing the chemistry of

these materials using geometric models, a further issue is that confidence in any system of structure prediction depends on a large number of data points. Only a small number of hybrid materials in the perovskite structure have been characterised, so it is difficult to assess the validity of any proposed system; a very large number of stability criteria will give perfect categorisation of the few existing materials, but that does not necessarily imply any physical basis for the criteria or any predictive power for unknown structures.

From the results in Fig.3-2, we tentatively assign a limit to the stable perovskite region at t less than 1.06. Whilst the stability limits for the iodide perovskites could be defined with some confidence due to the relatively large number of compounds available, any such limits applied to the hybrid perovskites must be less certain due to the smaller number of compounds available to test the model, as well as the challenge the hybrid structure presents to the assumption of the hard sphere model.

There is still more work to do to explore the list of compounds in Fig.3-2, but overall we feel that while there is still great scope for optimization of existing materials, there may be little opportunity for discovery of entirely new, effective hybrid solar absorber perovskite materials. The search for further hybrid solar absorber materials may therefore have to extend beyond the simple perovskite structure, whether that is towards recently reported double perovskites, or to more diverse hybrid structures.

The chemical stability of PSCs, which refers to a series of chemical reactions of the perovskite films under different atmospheres and conditions, is the major factor affecting the stability of PSCs. Methylammonium lead iodide can be taken as an example to illustrate the chemical stability of perovskite. The chemical equations should be always taken into consideration.

Generally speaking, there are two major routes for the decomposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. First, if PbI_2 and/or $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ combine with other components, then the chemical equilibrium can drive reaction (1) in the negative direction, leading to the decomposition of perovskite in the films and thus decreasing the chemical stability of the PSCs. Second, the perovskite in the film can directly degrade into other chemicals under certain conditions.

The synergy of degradation by the materials themselves under different environmental conditions leads to different problems that affect the chemical stability of PSCs. Typically, PSCs are susceptible to the following four factors: oxygen and moisture, UV light, the solution process (solvents, solutes, additives), and temperature. This review mainly focuses on the recent studies regarding the relationship of the chemical stability of PSCs with the aforementioned factors and the corresponding possible solutions, combined with our own understanding of the stability of PSCs. The aim is to provide a better understanding of the most important factors that should be taken into consideration in outdoor applications, and how to control the stability of PSCs in different conditions.