

喷墨打印钙钛矿光电器件的研究进展

于超, 陈琛, 吴丹, 姜欣, 段羽

引用本文:

于超, 陈琛, 吴丹, 等. 喷墨打印钙钛矿光电器件的研究进展[J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 158–175.

YU Chao, CHEN Chen, WU Dan, et al. Research progress of inkjet printed perovskite optoelectronic devices[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 158–175.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0262>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿发光二极管的研究进展

Research progress of perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 105–112 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0284>

蓝光钙钛矿材料及其电致发光器件

Blue perovskite materials for light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 113–122 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0215>

有机添加剂在钙钛矿电致发光器件中的应用

Application of organic additive in perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 149–157 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0261>

三氟乙酸盐诱导的光谱稳定的蓝光钙钛矿发光二极管

Highly stable blue perovskite light-emitting diodes induced by trifluoroacetate

液晶与显示. 2021, 36(1): 123–133 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0286>

氯化铯掺杂PEDOT : PSS助力高效率、高亮度钙钛矿发光二极管

PEDOT: PSS doped with cesium chloride for highly efficient and bright metal halide perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 141–148 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0272>

文章编号:1007-2780(2021)01-0158-18

喷墨打印钙钛矿光电器件的研究进展

于 超, 陈 琛, 吴 丹, 姜 欣, 段 羽*

(吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘要:喷墨打印作为一种非接触式、无需掩模的数字印刷技术,被广泛应用于印刷电路板、光伏组件和显示器件等领域。近年来,金属卤化物钙钛矿作为一种新型的直接带隙离子型半导体材料,受到科研工作者的广泛关注与研究。利用喷墨打印技术可以对钙钛矿墨滴的分配和沉积过程进行精确调控,为钙钛矿光电器件迈向产业化提供了一种可行的工艺路线。本文从喷墨打印的工作原理出发,分别从墨水制备和打印工艺两个角度概述了喷墨打印钙钛矿光电器件的发展进程,并分析了目前喷墨打印钙钛矿所面临的挑战。同时对基于喷墨打印技术制备钙钛矿光电器件的功能层和电极进行了总结,在此基础上对喷墨打印钙钛矿光电器件未来的发展前景和产业化探索进行了展望。

关键词:喷墨打印;钙钛矿发光器件;钙钛矿太阳能电池

中图分类号:TS853⁺.5;TM914.4⁺2 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2020-0262

Research progress of inkjet printed perovskite optoelectronic devices

YU Chao, CHEN Chen, WU Dan, JIANG Xin, DUAN Yu*

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: As a non-contact, mask-free digital printing technology, inkjet printing is widely used in the fields of printed circuit boards, photovoltaic modules and display devices. In recent years, Metal Halide Perovskites, as a new type of direct band gap ionic semiconductor materials, have received exten-

收稿日期:2020-10-05;修订日期:2020-11-01.

基金项目:国家自然科学基金(No.61974054, No.61675088, No.61275024, No.61377026);吉林省国际科技合作项目(No.20190701023GH);中国国际科技合作计划(No.2014DFG12390);国家重点研究项目(No.2016YFB0401001);吉林省科技发展计划(No.20200401045GX, No.20140101204JC, No.20130206020GX, No.20140520071JH, No.20130102009JC);吉林省科技发展计划项目(No.20200401045GX)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.61974054, No.61675088, No.61275024, No.61377026); International Science & Technology Cooperation Program of Jilin (No.20190701023GH); International Science & Technology Cooperation Program of China (No.2014DFG12390); National Key Research Program of China (No.2016YFB0401001); Scientific and Technological Developing Scheme of Jilin Province (No.20200401045GX, No.20140101204JC, No.20130206020GX, No.20140520071JH, No.20130102009JC); Project of Science and Technology Development Plan of Jilin Province (No.20200401045GX)

* 通信联系人, E-mail: duanyu@jlu.edu.cn

sive attention and research from researchers. The use of inkjet printing technology can accurately control the distribution and deposition process of perovskite ink droplets, providing a feasible process route for the industrialization of perovskite optoelectronic devices. Starting from the working principle of inkjet printing, the development process of inkjet printing perovskite optoelectronic devices from the perspectives of ink engineering and process engineering is summarized, and the current challenges of inkjet printing perovskite are analyzed. At the same time, the functional layers and electrodes of perovskite optoelectronic devices prepared based on inkjet printing technology are summarized, and on this basis, the future development prospects and industrialization exploration of inkjet printing perovskite optoelectronic devices are prospected.

Key words: inkjet printing; perovskite luminescent device; perovskite solar cells

1 引言

金属卤化钙钛矿(Metal Halide Perovskites, MHPs)由于其吸收系数高^[1-2]、载流子迁移率高^[3]、直接带隙^[4-5]、缺陷容忍度高^[6]等优点,被广泛应用于各种光电器件中,例如,发光二极管^[7-9]、太阳能电池^[10-12]、激光器^[13-14]和光电探测器^[15-16]等。由于MHPs可溶液制备这一特性,目前实验室中通常采用以旋涂法为代表的溶液法制备薄膜。2009年,东京大学的Miyasaka^[17]等人首次利用旋涂法沉积 MAPbI_3 MHPs薄膜以制备钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells, PSCs),但其功率转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE)仅为3.81%。经过短短10年的发展,通过旋涂法制备的PSCs的PCE已经高达25.5%^[18],正逐渐缩小与硅基太阳能电池的差距^[19]。尽管MHPs光电器件发展迅速,但其MHPs薄膜的大面积制备仍然存在诸多问题。由于旋涂法在沉积薄膜时高速旋转会甩出95~98%溶液,仅有2~5%的材料会留在基板上,导致其材料利用率极低,增加了制备的成本^[20]。同时,旋涂法在制备大面积器件时无法以足够高的速度旋转,沉积的薄膜质量差,导致旋涂法无法导入到大面积MHPs薄膜制备工艺中^[21]。

针对制备大面积MHPs薄膜工艺上存在的问题,研究人员尝试利用喷涂法^[22]、刮涂法^[23]、真空热蒸镀膜^[24]等制备方式取代旋涂法制备大面积MHPs薄膜。但是,真空热蒸镀膜需要在高真空环境下工作,沉积速度慢,且需要高精度掩模版,生产成本昂贵;刮涂法在刮涂时与刮刀与基板会直接接触易造成交叉污染;喷涂法制备的薄膜

无法实现对薄膜图案的精确控制。而喷墨打印(Inkjet Printing, IJP)技术由于可精确控制液滴的分配^[25],无需掩膜实现薄膜的图形化^[26],材料利用率高^[27],目前被广泛研究并应用于新型光电器件的制造领域^[28-30],其被认为是最具前景的薄膜制备工艺技术之一。

2 喷墨打印技术

IJP作为一种非接触式^[31]、无需掩膜^[32]的数字印刷技术,避免了喷头与基底之间的交叉污染,省去了昂贵的制版费用,可以精确控制墨滴的分配与分布^[25],实现大规模的生产。与传统的镀膜技术相比,IJP技术具有图形化精度高^[33]、成本低^[34]、重复性高^[35]、可用于制备柔性器件^[36]等优势,进一步推进了实验室到产业化的生产应用。目前,现有IJP技术可分为连续喷墨技术和按需喷墨技术两类^[37]。

2.1 连续喷墨技术

连续喷墨技术的工作原理如图1(a)所示,在工作时,通过压力将墨滴连续喷出,充电电极有选择地对墨滴充电,通过带电导流板控制墨滴的方向,不带电荷的墨滴打印到基底上,而未被利用的带电墨滴加以偏转回收^[38]。与其他打印技术相比,连续喷墨的优势在于打印速度,然而高速的打印会导致打印的分辨率低,并且由于连续喷墨技术需要充电电极、带电导流板和墨滴回收装置,成本昂贵^[39],目前该技术已逐渐被按需喷墨技术所取代。

2.2 按需喷墨技术

按需喷墨技术的工作原理如图1(b)所示,其通过脉冲信号来控制墨滴的产生和喷射,可以实

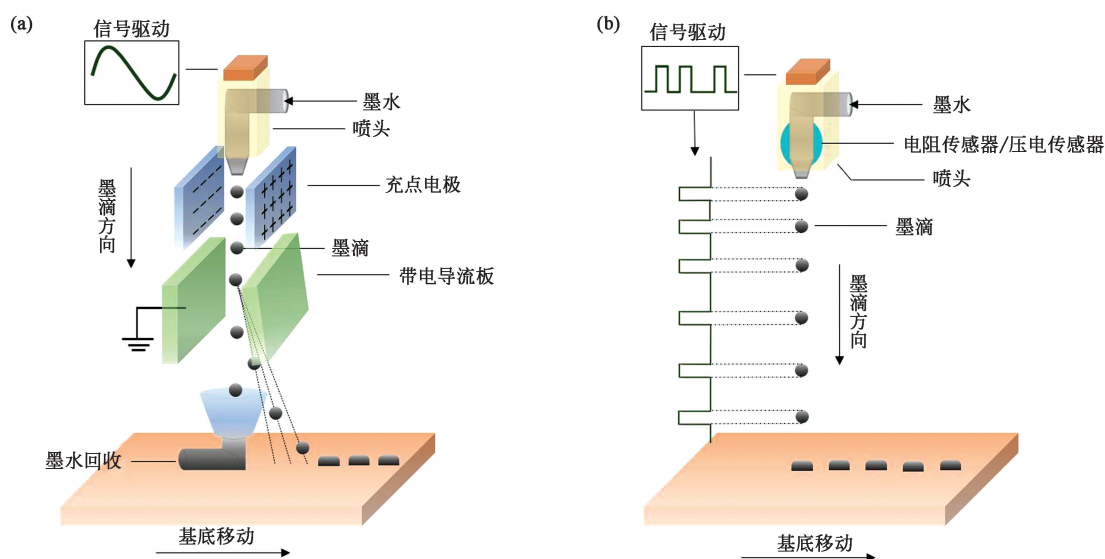


图 1 (a)连续喷墨打印技术工作原理示意图;(b)按需喷墨打印技术工作原理示意图。

Fig.1 Schematic diagram of the working principle of (a) continuous inkjet printing technology and (b) drop-on-demand inkjet printing technology.

现墨滴按需喷出,显著提高了墨水的利用率。目前,按需喷墨技术可分为热喷墨^[40]、压电喷墨^[41]、静电喷墨^[42]、声波喷墨^[43]和电流体喷墨^[31],其中前两种喷墨技术的使用更加广泛。热喷墨工作原理如图 2(a)所示,利用电阻通电对墨水加热到 $350\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,使其蒸发产生气泡,由于气泡的膨胀作用将墨水从喷嘴挤出,当墨滴被喷射出来时,气泡会塌缩,从而产生力来填充墨水^[39];压电喷墨的工作原理如图 2(b)所示,其在

需要的瞬间和位置对压电材料施加电压,从而使压电材料产生形变,将墨滴从喷嘴射出,当压电材料恢复原状后,墨水被重新填满^[44]。由于压电式喷墨技术对墨水几乎没有副作用,且产生的墨滴小,打印的图像分辨率高,目前大多数实验室和产业化都使用这种喷墨技术。

然而,在实际的生产应用中,IJP 技术仍然存在一些技术瓶颈问题。(1)为了能够连续打印出墨滴,对墨水溶剂和溶质的组成、墨水的粘度有较

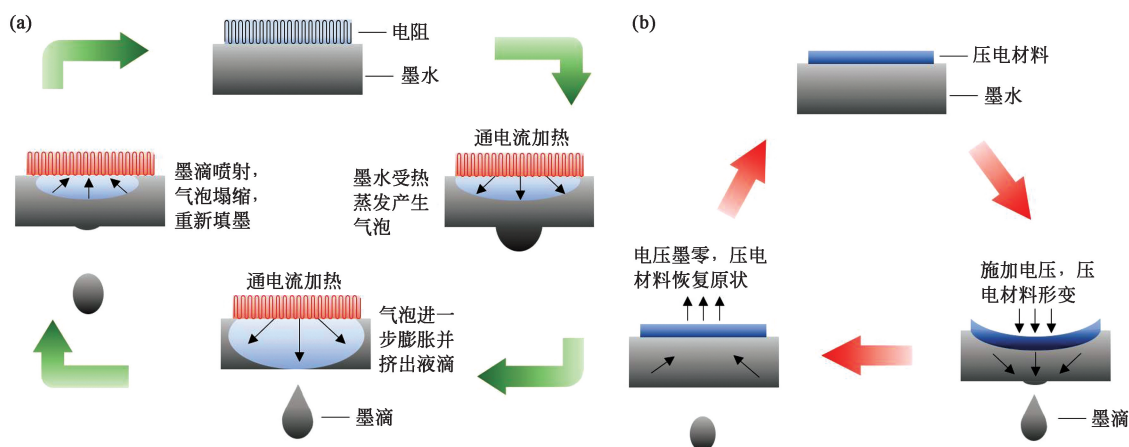


图 2 (a)热喷墨打印技术工作原理示意图;(b)压电喷墨打印技术工作原理示意图。

Fig.2 (a)Schematic diagram of the working principle of (a) thermal inkjet printing technology and (b) piezo-electric inkjet printing technology.

高的要求,以防止喷头被堵塞,且溶剂不能对底层薄膜产生副作用^[45]; (2) 基底的温度、附着力和湿润性会影响墨水的成膜质量^[46-47]; (3) 墨滴边缘的蒸发速率大于中间,会产生一个由墨滴中心向边缘方向的毛细流动,溶质会流动到墨滴边缘,导致薄膜边缘的厚度大于中间的厚度,产生咖啡环效应^[48-50]; (4) 打印图案分辨率的最小像素点间距难以突破 20 μm , 墨滴的体积难以小于皮升的数量级; (5) 喷头的 x 、 y 、 z 轴重复定位精度、打印墨滴的波形和打印环境等因素会影响墨滴沉积的精准度。基于上述 IJP 技术的难点,很多课题组研究了解决和优化方案,并制备出性能优异的 MHPs 光电器件。

3 钙钛矿层喷墨打印墨水工程研究

3.1 发光与显示器件

在过去几十年,碳量子点材料^[51]和铜系元素发光墨水^[52]被研究应用于纸币防伪和信息加密。然而碳量子点发光性能差,容易被复制;铜系元素发光墨水使用的铜系元素材料价格昂贵,难以进一步推广到纸币的防伪。近年来,由于钙钛矿量子点(Perovskite Quantum Dots, PeQDs)具有发光性能好、不易被复制、成本低廉等优点,与 IJP 技术相结合,被应用于防伪加密技术领域^[53-55]。2018 年,武汉大学 Wu 等人^[53]在 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) PeQDs 中掺入锰(Manganese, Mn)离子,并利用 IJP 技术在纸上打印出具有防伪功能

的图案,在可见光下无明显图案,在紫外光照射下可发出明亮的光。通过调节卤素的比例,其荧光颜色可以在 506~636 nm 的可见光谱区域进行调谐,半峰宽(Full Width at Half-Maximum, FWHM)为 15~35 nm,荧光量子效率(Photoluminescence Quantum Yield, PLQY)为 86.6%, PeQDs 薄膜可以在空气中稳定存放 60 天。 Mn^{2+} 的引入提高了 CsPbX_3 PeQDs 的稳定性和光学性能,其作为防伪技术的墨水,不易被复制,可以快速大批量生产。

然而纸币的防伪技术不仅要求防伪图案能够在空气中稳定存放,还要求能够阻挡水汽的侵蚀。2019 年,郑州大学 Shi 等人^[54]针对阻挡水汽侵蚀问题,在 CsPbBr_3 PeQDs 墨水中加入表面活性剂 L- α -磷脂酰胆碱(L- α -phosphatidylcholine, LP)和四甲氧基硅烷(Tetramethoxysilane, TMOS),合成核壳结构的 $\text{CsPbBr}_3/\text{LP}/\text{SiO}_2$ QDs,并利用 IJP 技术打印出可用于防伪技术的 QDs 薄膜,如图 3(a)所示,其与 CsPbBr_3 QDs 和 $\text{CsPbBr}_3/\text{LP}$ QDs 薄膜相比,改善了 PeQDs 对水汽、氧气和紫外光下条件下的稳定性。其中 LP 的引入提供了空间位阻,减少了 CsPbBr_3 PeQDs 的缺陷,并且提高了其分散稳定性,防止 PeQDs 的团聚;TMOS 可以在含水的甲苯溶液中快速水解为二氧化硅(SiO_2),对 PeQDs 进行封装,提高 PeQDs 的稳定性;此外,通过 TMOS 与钙钛矿表面的结合,钝化了 PeQDs 的表面,减少了非辐射复合。

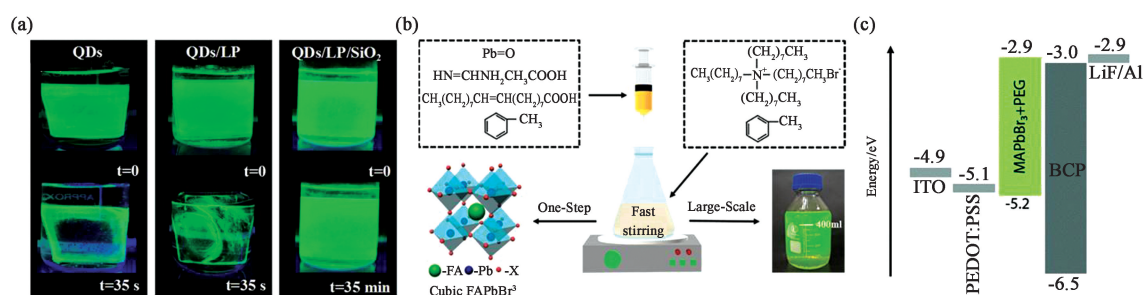


图3 (a) CsPbBr_3 QDs、 $\text{CsPbBr}_3/\text{LP}$ QDs 和 $\text{CsPbBr}_3/\text{LP}/\text{SiO}_2$ QDs 复合材料浸泡在去离子水中在紫外线下照片^[54]; (b) 一步法大批量合成 FAPbX_3 纳米晶墨水^[55]; (c) PeLED 结构的能级^[28]。

Fig.3 (a) CsPbBr_3 QDs and $\text{CsPbBr}_3/\text{LP}/\text{SiO}_2$ QDs composite materials immersed in deionized water under UV light^[54]; (b) One step method of large scale synthesis of FAPbX_3 nanocrystalline ink^[55]; (c) Energy levels of the PeLED architecture^[28].

除了全无机 PeQDs 外,有机-无机杂化 PeQDs 或纳米晶同样可以应用于荧光防伪技术领域。2018 年,南京工业大学 Chen 等人^[55]采用一步法合成 FAPbBr₃ 纳米晶,如图 3(b)所示,其 PLQY 为 76%,FWHM 为 20 nm,并利用 IJP 技术在纸上沉积可用于防伪荧光码的复杂图案。在此基础上,研究团队通过阴离子交换过程调节氯化铅(Lead Chloride, PbCl₂)或碘化铅(Lead Iodide, PbI₂)的剂量,制备了一系列 PL 波长可调谐的钙钛矿纳米晶,其波长范围为 452~646 nm。

与三维 MHPs 材料相比,准二维 MHPs 材料制备的薄膜均匀性更好,陷阱密度更低^[56]。2020 年,吉林大学 Li 等人^[57]在 MAPbBr₃ 中引入苯乙基溴化胺(Phenethylammonium bromide, PEABr)合成准二维 MHPs 墨水,并利用 IJP 技术将墨水分别沉积在不同的聚合物薄膜表面。由于墨水中 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF)的存在,当墨滴滴在聚合物表面时,聚合物部分溶解并膨胀,经退火处理后形成准二维 MHPs 微阵列,当准二维钙钛矿嵌入聚氯乙烯(Polyvinyl Chloride, PVC)表面时,其 PLQY 为 65%。与三维 MHPs 微阵列相比,准二维 MHPs 微阵列提高了其在长时间紫外光照下水、氧气和强酸中的稳定性。

旋涂工艺中通常利用动态反溶剂法促进钙钛矿的结晶^[58],然而 IJP 技术未经退火处理的薄膜湿润较大,难以利用动态反溶剂制备无缺陷的薄膜,因此需要其他方法对晶体的成核和生长过程进行控制。2020 年,柏林洪堡大学 List-Kratochvil 等人^[28]在 MAPbBr₃ 墨水中加入聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG)调整油墨的流变性能,并通过真空处理加速 MHPs 薄膜的结晶。研究团队首次利用 IJP 技术沉积 MHPs 薄膜以制备钙钛矿发光二极管(Perovskite Light-Emitting Diodes, PeLEDs),图 3(c)为器件结构的能级图,该 PeLED 在 2.5 V 的开启电压下,亮度为 4 000 cd/m²。

通过改变卤代物可以对钙钛矿的带隙进行调控,从而改变钙钛矿的荧光颜色,可快速合成多种颜色的钙钛矿墨水。通常卤代物的调控采用盐基卤代物交换方法^[59],然而交换后盐的残留物可能会在钙钛矿薄膜表面形成雾或发生反向交换。2019 年,新加坡国立大学的 Tan 等人^[60]利用卤

代烷分子与铯铅 MHPs 纳米晶体之间的光活化卤化物交换过程,实现 MHPs 光谱在可见区域调谐。研究团队使用光源集成喷墨打印机将相应的卤代烷墨水沉积到 CsPbBr₃ 纳米晶上,CsPbBr₃ 钙钛矿纳米晶由绿光发射转换为红光和蓝光。卤代烷在交换后快速蒸发,不会在 MHPs 薄膜上留下任何残留物。该技术可以应用于新一代颜色转换 micro-LED 显示器或电致发光量子点显示器等需要三原色光发射器件。

采用一步法合成具有高稳定性的 PeQDs 墨水是目前 IJP 防伪技术的刚需,在量子点中引入适当的掺杂剂对于提高量子点的稳定性效果显著。此外,将钙钛矿嵌入聚合物的方式,使聚合物成为钙钛矿晶体屏障,也可以达到阻挡恶劣环境的目的,但与掺杂剂的方式相比,由于钙钛矿/聚合物薄膜难以进一步推广到集成光电子器件中,因此具有局限性,可应用的领域有限。

IJP 技术沉积的墨滴由于三相接触线的钉扎,墨滴边缘的蒸发速率大于中间,因此会产生一个由墨滴中心向边缘方向的毛细流动,溶质会随着毛细流流动到墨滴边缘,导致薄膜边缘的厚度大于中间的厚度,即咖啡环效应^[61]。对于 IJP 技术产生的咖啡环效应,可以通过调控墨水工程对其进行消除。目前最常用的方法是在墨水引入适量的添加剂或调节墨水中两种溶剂的比例,对墨水的粘度、表面张力和蒸发速率进行优化,产生合适的马朗戈尼流抵消毛细流动,从而消除咖啡环效应。

2019 年,福州大学 Li 等人^[62]通过在 CsPbBr₃ 墨水中加入聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)来消除向外的毛细流动,从而抑制咖啡环效应,如图 4(a)、(b)所示;当 PVP 浓度低时,由于 IJP 技术形成的墨滴蒸发速度慢,会出现咖啡环效应,随着 PVP 掺杂浓度的增加,墨水粘度越大,但当 PVP 浓度大于 250 mg/mL 时,墨水由于粘度过大无法正常喷墨。由于 CsPbBr₃ 被 PVP 覆盖,增大了 MHPs 晶体的稳定性。研究人员进一步发现 PVP 的粘度会随温度的升高而降低,当 CsPbBr₃/PVP 墨水温度为 30 ℃或 50 ℃时,打印的墨滴下落过程不连续且不均匀,当墨水温度升高到 70 ℃时,打印的钙钛矿墨滴下降过程均匀连续。

为了消除咖啡环效应,深圳华星光电半导体显示技术有限公司 Duan 等人^[63]在 CsPbBr₃ QDs

墨水加入紫外光固化丙烯酸树脂,由于墨水中只含有少量的溶剂,溶质的移动受到了聚合物网络的限制,抑制了由中心向外的毛细流动,消除了薄膜的咖啡环效应。图4(c)为PeQDs薄膜的横截面扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)图,热固化的薄膜明显出现中间下凹,而紫外光固化的薄膜几乎是平坦的。CsPbBr₃ 墨水的 PLQY 为 96%, FWHM 为 20 nm,通过 IJP 技术沉积 MHPs 薄膜的 PLQY 为 40%。用亮度为 345 cd/m² 的蓝光 OLED 激发钙钛矿薄膜发绿光,亮度为 58 cd/m²,薄膜暴露空气中 1 个月后,亮度仅衰减 1.4%。

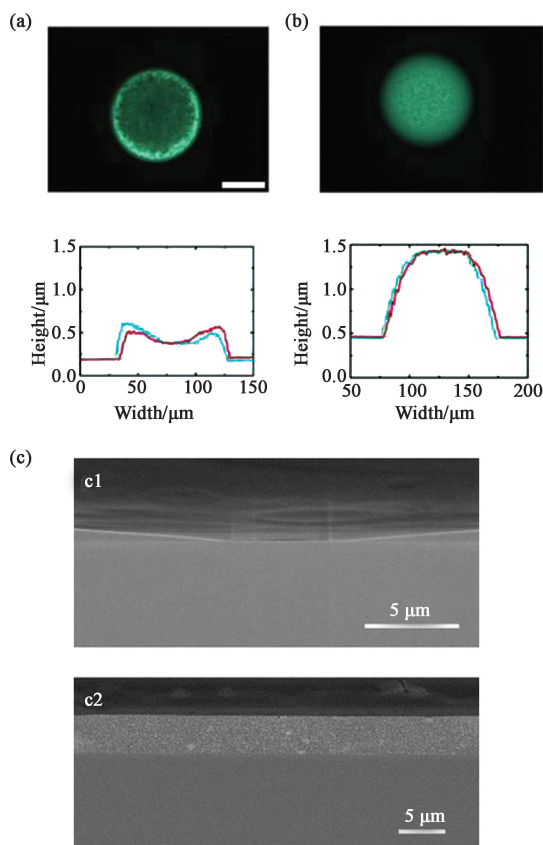


图4 真空干燥处理后,单个墨滴(a)不添加 PVP 和 (b)添加 PVP 的 PL 显微照片和膜厚剖面图^[62]; (c)热固化和 UV 固化油墨制备的 PeQDs 薄膜的横断面 SEM 图像^[63]。

Fig.4 PL microscope photographs and film thickness profiles of each single dot of ink (a)without the PVP additive and (b) with the PVP additive under vacuum drying^[62]; (c)Cross-section SEM images of the PeQDs film prepared by thermal-curing and UV-curing inks^[63].

通过调控溶剂的比例也可以实现对咖啡环效应的消除。北京印刷学院 Li 等人^[64]通过调节 CsPbBr₃ PeQDs 墨水中溶剂十二烷和甲苯的比例,对墨水的蒸发速率、粘度和表面张力进行了优化,使墨滴形成合适的马朗戈尼流,即由墨滴边缘向中心的流动,从而抵消毛细流动,消除薄膜的咖啡环效应。研究人员利用 IJP 技术将墨水打印在聚(9-乙烯基咔唑)(poly(9-vinylcarbazole), PVK)基底上,在紫外照射下可发射明亮的绿光。

PeQDs 墨水在长期储存中稳定性不高,容易结块导致墨水无法使用,为了解决此问题,华南理工大学 Peng 等人^[65]在 FA_{0.3} Cs_{0.7} PbBr₃ PeQDs 的净化过程中引入 15 μL 的油胺(Oleylamine, OAm)以提高 PeQDs 在溶剂中的分散性,墨水可以稳定贮存超过 1 个月。此外,研究人员通过调节墨水中辛烷和十二烷的比例,消除 IJP 技术沉积薄膜的咖啡环,当辛烷与十二烷体积比例为 4:6 时,马朗戈尼流刚好抵消了毛细流动,薄膜发光均匀。随后研究团队首次利用 IJP 技术沉积 MHPs 发光层以制备电致发光矩阵器件,可实现每英寸 120 像素,最大亮度为 1 233 cd/m²,峰值电流效率为 10.3 cd/A,外部量子效率为 2.8%。

3.2 钙钛矿太阳能电池

2014 年,香港科技大学 Yang 等人^[29]利用 IJP 技术制备了无空穴传输层的 PSCs,研究团队比较了两种制备碳电极 PSCs 的墨水,其中墨水 1 为碳黑溶液,墨水 2 为碳黑与甲基碘化胺(Methylammonium Iodide, MAI)混合溶液。研究人员首先在一层致密的二氧化钛层(Compact Titanium oxide, c-TiO₂)上旋涂 PbI₂ 层,利用 IJP 技术将墨水 1 沉积在 PbI₂ 层上,随后浸泡到 MAI 溶液中,得到 MAPbI₃ 薄膜;而将墨水 2 打印在 PbI₂ 上可直接获得 MAPbI₃ 薄膜,

由于 MAPbI₃ 原位化学转化和碳沉积同时进行,提高了 MAPbI₃ 的结晶度,抑制了界面处的电荷复合,因此采用墨水 2 制备方法的 PSCs 器件 PCE(11.60%)优于墨水 1 制备方法的 PSCs 器件 PCE(8.51%)。但由于 PbI₂ 层是通过旋涂法沉积,制备过程复杂,无法推广到工业化生产。

为了实现全印刷 PSCs,2017 年,阿尔托大学 Hashimi 等人^[66]同样采用了基于碳电极的无空穴传输层的 PSCs 结构,研究团队首先利用丝网印刷技术将介孔氧化钛层(Mesoporous Titanium

oxide, m-TiO₂)/氧化锆 (Zirconium Dioxide, ZrO₂)/碳电极沉积到 c-TiO₂ 上,随后在 MAI 和 PbI₂ 的混合溶液中加入 5-碘化戊酸铵(5-Ammonium Valeric Acide Iodide, 5-AVAI)中作为 IJP 的墨水,并通过 IJP 技术将墨水打印并渗透进基底。通过引入 5-AVAI 不仅可以提高载流子的寿命,还可以防止墨水堵塞打印机的喷头。经过 3 周老化后的 PSCs 器件 PCE 可达到 9.53%,且未封装的 PSCs 在 35 °C 下光照 1 046 h 后,器件 PCE 仅衰减约 0.3%。

对于一步法旋涂技术,MHPs 前驱体会被限制在介孔的功能层内,难以对 MHPs 薄膜的表面形貌和结构进行精准的调控。2015 年,中国科学院绿色印刷重点实验室 Song 等人^[67]通过调节墨水中 MAI 与甲基氯化胺 (Methylammonium Iodide, MAI) 的掺杂比例调控 MHPs 薄膜的表面形貌。研究人员将 MAI、PbI₂、MAI 以 (1-x) : 1 : x (x = 0 ~ 0.9) 的比例溶解于 γ -丁内酯 (Gamma-Butyrolactone, GBL) 中,通过 IJP 技术在 m-TiO₂ 上沉积 MHPs 薄膜,当 x=0.6 时,钙钛矿晶粒相互连接,形成致密均匀的 MHPs 薄膜,并得到了最佳的 PSCs 器件性能(短路电流密度 (Short Circuit Current Density, J_{sc}) 为 19.55 mA/cm²,开路电压 (Open Circuit Voltage, V_{oc}) 为 0.91 V,填充因子 (Fill Factor, FF) 为 69%, PCE=12.3%)。

为筛选出适用于光伏器件的 MHPs 材料,研究人员对多通道喷墨打印机的需求日益增加,多通道喷墨打印机可以对 MHPs 材料的组成进行筛选,具有高速、高效与高重现性。2016 年,马萨诸塞大学阿默斯特分校 Rotello 等人^[68]通过改变 IJP 墨水中有有机阳离子的组成比例,改善了 MHPs 薄膜的表面形态。研究团队首先采用旋涂技术将 PbI₂ 沉积在 PEDOT : PSS 上,随后将 MAI 和甲脒碘 (Formamidinium Iodide, FAI) 分别溶解于异丙醇 (Isopropanol, IPA) 中,并将两种墨水利用多通道打印机以不同的比例沉积到 PbI₂ 层上,以筛选出最适合制备 PSCs 的 MA⁺ 与 FA⁺ 的组成比例。为了进一步实现 MHPs 有机阳离子和卤族阴离子同时进行筛选,2019 年,南方科技大学 Xu 等人^[69]研发出一种高通量 IJP 技术,能够快速沉积出不同组成成分的 MHPs 薄膜,实现对 MHPs 组成的筛选。首先将 FAPbI₃、

FAPbBr₃、MAPbI₃ 和 MAPbBr₃ 墨水分别放入打印机的 4 个墨盒中,并通过控制系统对打印机的喷头和底板进行精准的操控,利用四通道喷墨打印,制备出 25 种不同组成的 MHPs 薄膜,通过对带隙、PL 峰位和 PL 衰减寿命的对比,筛选出最适合制备 PSCs 的 MA⁺ 与 FA⁺ 的组成比例和卤族阴离子 I⁻ 与 Br⁻ 的组成比例。

由于 MHPs 薄膜的孔洞会降低分流电阻,导致界面电荷复合,不利于 PSCs 的器件性能。2017 年,卡尔斯鲁厄理工学院 Abzieher 等人^[70]发现墨水中引入磷化合物,可以降低 MHPs 薄膜的缺陷密度。研究团队首先在 c-TiO₂ 上旋涂一层 PbI₂,随后将 MAI 与不同浓度的次磷酸 (Hypophosphorous Acid, HPA) 混合墨水打印到 PbI₂ 层上,当次磷酸浓度为 1 μ L/mg 时,可以增大 MHPs 的晶粒尺寸,减少薄膜的表面缺陷,此时制备的 PSCs 最佳 PCE 为 6.8%。2019 年, Nazeeruddin 等人^[71]在 MHPs 墨水中掺入 0.1% 的磷脂酰胆碱,并利用 IJP 技术在 m-TiO₂ 上沉积了 Cs_{0.1} Gua_{0.05} FA_{0.83} MA_{0.17} PbI_{2.63} Br_{0.37} MHPs 薄膜,以其为吸收层的 PSCs 器件 PCE 为 14.11%。

高粘度的溶剂有利于液体膜保持在固定的区域,但不利于溶质的扩散,而低粘度溶剂可以促进溶质的扩散,但难以控制其扩散的行为;低沸点的溶剂蒸发速率快,可以使溶质均匀扩散,而高沸点的溶剂蒸发速率慢,溶质会在纵向上扩散^[72]。2018 年,郑州大学 Zhang 等人^[72]将 PbI₂ 溶解到不同比例的高粘度二甲基亚砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO) 与低粘度 DMF 混合溶剂中,并将混和墨水打印到 m-TiO₂ 上形成 PbI₂ 薄膜,随后将 MAI 粉末洒在 PbI₂ 薄膜上转化形成 MAPbI₃ 薄膜。当 DMSO 与 DMF 比例为 1 : 1 时,与利用相同墨水和流程旋涂法制备的 PSCs 相比,IJP 技术可以得到更大的钙钛矿晶粒尺寸,并且 PSCs 的器件性能(面积为 0.04 cm² 时, PCE=18.64%;面积为 2.02 cm² 时, PCE=17.74%)优于旋涂技术的器件性能(面积为 0.04 cm² 时, PCE=16.22%;面积为 2.02 cm² 时, PCE=13.53%)。

铅基 MHPs 材料的溶剂通常是具有毒性的有机溶剂,如 DMF、DMSO 等,无法在敞开环境中制备 MHPs 薄膜^[73],且有机溶剂会腐蚀喷墨打印机的喷头。2017 年,安徽理工大学 Feng^[74]

选用醋酸铅(Lead Acetate, $\text{Pb}(\text{OAc})_2$)水溶液作为铅源,并在墨水加入微量的表面活性剂来增加墨滴的表面张力,通过 IJP 技术将 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 墨水和 MAI/IPA 墨水先后打印到 m-TiO_2 上的同一位置上。制备的 PSCs 得到了优异的器件性能($J_{\text{sc}} = 22.32 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 1.05 \text{ V}$, $\text{FF} = 65\%$, $\text{PCE} = 13.2\%$)。

基于 IJP 墨水工程的 PSCs 器件结构和性能如表 1 所示,其 PCE 发展趋势如图 5 所示。有害气体和有毒溶剂是工业生产时不得不考虑的问题,绿色无毒的 MHPs 墨水应该是未来的重要研究方向之一。与其他的镀膜技术相比, IJP 技术制备 PSCs 的重要优势在于可以高通量筛选 MHPs 的组成成分,省去了复杂的操作,节省了材料的使用。而对于墨水的添加剂,不仅要考虑

到制备薄膜的质量,还要考虑到添加剂的引入是否能长期贮存且不堵塞喷头。

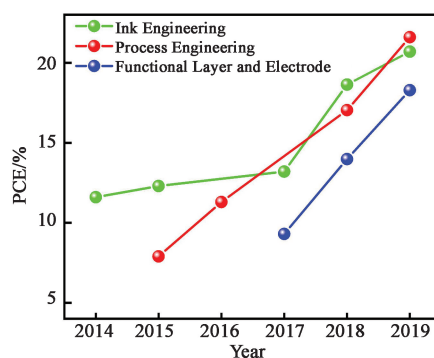


图 5 喷墨打印钙钛矿太阳能电池功率转换效率发展趋势

Fig.5 Development trend of power conversion efficiency of inkjet printing perovskite solar cells

表 1 钙钛矿太阳能电池喷墨打印墨水工程总结

Tab.1 Summary of perovskite solar cells inkjet-printed ink engineering

年份	器件结构	溶剂	功率转换效率/%	面积/ cm^2	参考文献
2014	FTO/c-TiO ₂ /MAPbI ₃ /C	IPA	11.6	0.15	[29]
2015	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPbI _{3-x} Cl _x /Spiro-OMeTAD/Au	GBL	12.3	0.04	[67]
2016	ITO/PEDOT:PSS/PbI ₂ /MAI; FAI/PCBM/Ca/Al	IPA	11.1	—	[68]
2017	ITO/c-TiO ₂ /PbI ₂ /MAI/Spiro-OMeTAD/Au	IPA:Cyclohexanol:HPA	6.8	0.09	[70]
2017	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /m-ZrO ₂ /C/MAPbI ₃ -5-AVAI	GBL	9.53	0.16	[66]
2017	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Pb(OAc) ₂ -MAI/Spiro-OMeTAD/Au	IPA:water	13.2	0.04	[74]
2018	FTO/c-TiO ₂ /Cs _{0.1} (MA _{0.17} FA _{0.83}) _{0.9} Pb(Br _{0.17} I _{0.83}) ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	DMF:DMSO	15.3	0.09	[75]
2018	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	DMF:DMSO	17.74	2.02	[72]
2018	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	DMF:DMSO	18.64	0.04	[72]
2019	ITO/PEDOT:PSS/FA _{0.75} MA _{0.25} PbBr _{0.75} I _{2.25} /PCBM/BCP/Ag	DMF:DMSO	7.31	—	[69]
2019	ITO/PEDOT:PSS/MAPbBr _{0.75} I _{2.25} /PCBM/BCP/Ag	DMF:DMSO	9.48	—	[69]
2019	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs _{0.1} Gua _{0.05} FA _{0.83} MA _{0.17} PbI _{2.63} Br _{0.37} /Spiro-OMeTAD/Au	DMF:DMSO:GBL;NMP	14.11	0.064	[71]
2019	ITO/NiO _x /Cs _{0.11} (FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.89} Pb(Br _{0.15} I _{0.85}) ₃ /C ₆₀ /BCP/Au	DMF:DMSO:GBL	20.7	0.105	[76]

3.3 其他器件

对于分布式反馈激光器,为了在有源材料和光栅中获得波导,具有适当厚度以支持模式传播的光滑表面至关重要。卡尔斯鲁厄理工学院 Mathies 等人^[30]通过调节 MAPBI₃ 墨水中溶剂 GBL 与 DMSO 的体积比例,降低 MHPs 薄膜表面的粗糙度,从而降低增益阈值,使波导的散射损失最小化。随后研究人员利用 IJP 技术在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene Terephthalate, PET) 基板上制备了表面粗糙度小于 7 nm、厚度为 180 nm 的 MAPBI₃ 薄膜,显示了 0.4 nm 的线宽和 270 kW/cm² 的激光阈值,其 FWHM 为 0.4 nm。

基于 MHPs 材料的 X 射线探测器可以在相对低剂量的照射下获得高质量或精细的图像,2019 年,莫纳什大学 Shabbir 等人^[77]在室温下通过热注入法合成高质量胶体 CsPbBr₃ PeQDs,利用 IJP 技术制备了柔性 X 射线检测器,具有软 X 射线检测功能,在仅 0.1 V 的偏置电压下,能够感应到极低的 X 射线剂量率 (17.2 $\mu\text{Gy}_{\text{air}}/\text{s}$),且具有 1450 $\mu\text{C}/\text{Gy}_{\text{air}}/\text{cm}^2$ 的高灵敏度。

随后,卡尔斯鲁厄理工学院 Mescher 等人^[78]利用 IJP 技术沉积 Cs_{0.1}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.9}Pb(Br_{0.17}I_{0.83})₃ MHPs 薄膜以制备柔性 X 射线探测器,图 6(a)为器件结构示意图,在 0.1 V 的低工作电压下,暴露在 70 kVp 的 X 射线中,X 射线灵敏度高达 59.9 $\mu\text{C}/\text{Gy}_{\text{air}}/\text{cm}^2$ 。

2020 年,北德克萨斯大学 Kaul 等人^[79]在

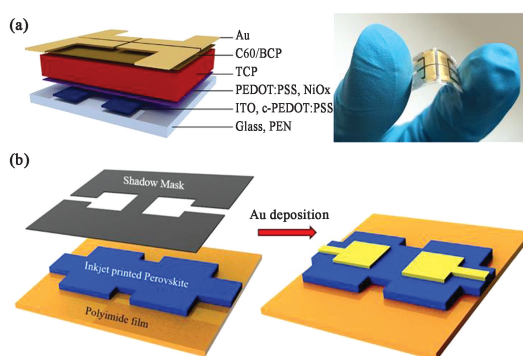


图 6 (a) 柔性 X 射线探测器结构示意图^[78]; (b) 柔性光电探测器结构示意图^[79]。

Fig.6 (a) Schematic diagram of the flexible X-ray detector^[78]; (b) Schematic diagram of the flexible photoelectric detector^[79].

MHPs 墨水中引入正丁基阳离子 (n-butylammonium, BA) 合成二维 BA₂MA₃Pb₄I₁₃ MHPs 墨水,含 BA 的二维 MHPs 薄膜的防潮性提高,研究人员利用 IJP 技术将墨水沉积在聚酰亚胺 (Polyimide, PI) 基底上,制备出柔性光电探测器,图 6(b) 为器件结构示意图,其开关比为 2.3×10^3 ,在光功率密度为 0.6 mW/cm² 时,响应度和探测率分别为 0.17 A/W 和 3.7×10^{12} Jones。

4 钙钛矿层喷墨打印工艺工程研究

4.1 发光与显示器件

与多晶 MHPs 薄膜相比, MHPs 单晶薄膜无晶界,缺陷密度低,在大气环境下具有更好的稳定性^[80]。2017 年,中国科学院绿色印刷重点实验室 Song 等人^[81]在研究 IJP 生长工艺过程中发现基底附着力会影响 MHPs 单晶的形成。当沉积在低附着力基底上时,随着溶剂的蒸发,墨滴从外围向内回缩,最终在墨滴中心形成了形状规则的 MHPs 单晶;而在高附着力的基底上时,三相接触线发生钉扎,没有出现明显的墨滴回缩,墨滴最终形成 MHPs 多晶。此外,基底温度会很大程度影响墨滴的蒸发和墨滴内部的流动。当基底温度较高时,溶剂蒸发速率较快, MHPs 分子没有足够的时间聚集,最终 MHPs 单晶会形成穹顶结构;而当温度较低时,由于成核速率较低则会形成 MHPs 单晶。研究团队通过 IJP 技术将 3 种不同的 MHPs 墨水沉积到一块衬底上,成功制备出红、绿、蓝 MHPs 单晶发光阵列。

Song 等人^[82]进一步利用 IJP 技术在聚二甲硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 表面上打印 MHPs 单晶阵列。当墨滴滴在固化的 PDMS 表面时,在没有温度控制的条件下,由于溶剂的快速蒸发,难以形成 MHPs 单晶;当墨滴滴入液体 PDMS 内部时,由于溶剂在 PDMS 前驱体的空隙扩散,降低了溶剂的蒸发速率,促进了 MHPs 单晶的形成,并在 PDMS 固化后嵌入到 PDMS 内部。由于 PDMS 的包裹,经过 1 000 次弯曲 (弯曲角为 0~180°) 和 1 kg 的拉力后, MHPs 单晶仍然保持初始的结构,如图 7(a) 所示。随后将钙钛矿复合膜暴露在 25 °C 和相对湿度为 50%~60% 的环境空气中 2 个月, PL 强度未出现明显衰减。此外,北京理工大学 Jiang 等人^[83]利用 IJP 技术将

PeQDs 墨水打印到不同的加热的聚合物表面上,由于墨水中含有溶剂,聚合物在加热的基底上部分溶解膨胀,并通过溶剂的挥发形成胶体微盘,干燥后,在聚合物中结晶形成 PeQDs,通过调节卤素的比例其荧光颜色可以在 400~750 nm 的光谱区域进行调谐,PLQY 可达到 80%。

由于在空气中退火蒸发速率慢,MHPs 结晶不均匀,晶粒少且大,不利于 MHPs 发光器件的应用,因此许多研究团队通过真空辅助退火来控制 MHPs 的结晶。2019 年,福州大学 Li 等人^[62]发现退火温度不适会导致薄膜产生咖啡环效应。图 7(b)为 MHPs 在真空环境退火 20 °C 与 30 °C 薄膜结晶的比较,MHPs 薄膜在基底温度为 20 °C 的真空环境下退火,MHPs 薄膜平滑且均匀,当温度升高至 30 °C,溶剂蒸发的速率加快,墨滴从中心向外围流动加剧,最终出现咖啡环效应,研究人员利用 IJP 技术打印出各种图案的 MHPs 荧光微阵列。随后,研究人员^[84]进一步提出了一种基于 MHPs 晶体的超微指纹阵列用于多级防伪技术,图 7(c)为超微指纹原理示意图。研究人

员利用 IJP 技术制备了随机分布的 MAPbBr₃ MHPs 晶核和随机生长的晶粒,由于 MHPs 的随机结晶和奥斯瓦尔德熟化,MHPs 晶粒具有无法克隆的优点。通过在 MAPbBr₃ 上旋涂一层 PM-MA,MHPs 可由三维形貌转换为二维彩色模式,并提高钙钛矿晶粒荧光性能和稳定性。

偏振器是 LCD 将背光发射转化为偏振光的关键部件,但在光转换过程中,会产生巨大光损耗^[85]。由于钙钛矿纳米线和纳米棒具有一维结构和高折射率,能够发出强偏振光,2020 年,台湾交通大学 Kuo 等人^[86]利用 IJP 技术将 MAPbBr₃ 墨水沉积在纳米孔阳极氧化铝(AAO)基底上,并在 AAO 的底部施加真空抽吸以引导 MHPs 墨水进入纳米孔,墨水被引入到纳米孔后进行退火处理,MHPs 结晶为纳米线阵列薄膜,MHPs 纳米线阵列透过率超过 70%。利用氮化镓蓝光 LED 作为光泵浦源,MHPs 阵列在 540 nm 处具有强烈的光发射,FWHM 为 22 nm,外量子效率为 21.6%,线偏振度为 0.84,极大地降低了偏振器的光损耗。

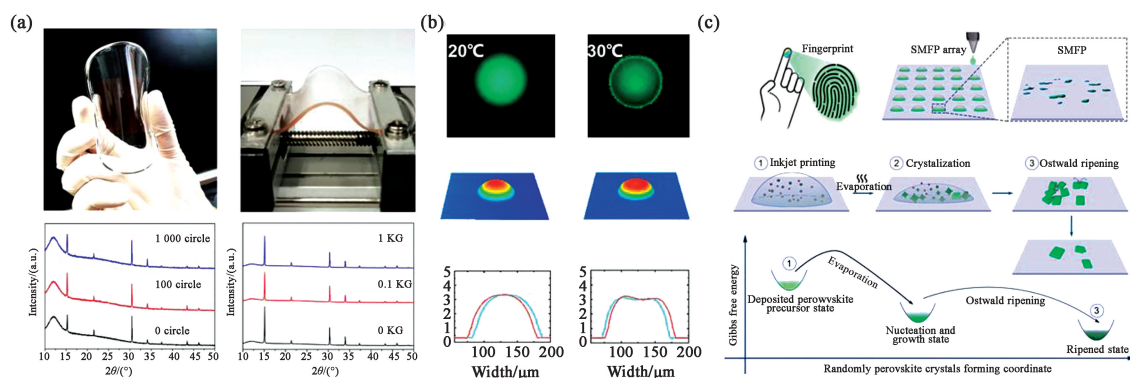


图 7 (a)钙钛矿单晶嵌入 PDMS 薄膜的弯曲和拉伸测试^[82]; (b)真空环境退火 20 °C 与 30 °C 的比较^[62]; (c)超微型指纹原理示意图^[84]。

Fig.7 (a)Bending and stretching test of perovskite single crystal embedded in PDMS film^[82]; (b)Comparison of vacuum annealing at 20 °C and 30 °C^[62]; (c)Schematic diagram of super micro fingerprint^[84]。

4.2 钙钛矿太阳能电池

利用旋涂法沉积薄膜时,大量的溶剂由于离心力而从基底甩出,而 IJP 技术沉积的薄膜通常是液态的,导致 MHPs 结晶速度慢。2015 年,中国科学院绿色印刷重点实验室 Song 等人^[67]通过调控基底的温度来控制 IJP 技术沉积薄膜的溶剂蒸发速度。图 8(a)为不同退火温度下 MHPs 薄膜的 SEM 图。在室温下,MAPbI₃ 结晶不均匀,出现大量的孔洞。当基底温度升高到 50 °C 时,溶

剂蒸发速度加快,形成大量致密均匀的 MHPs 晶体,并且提高了表面覆盖率,且当基底温度为 50 °C 时打印以 MAPbI₃ 为光吸收层的 PSCs 可以得到最佳的器件性能($J_{sc}=14.71 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.826 \text{ V}$, $FF=65\%$, $PCE=7.9\%$)。

此外,卡尔斯鲁厄理工学院 Mathies 等人^[87]发现真空处理也可以调控钙钛矿薄膜的表面形貌。研究团队首先将 IJP 技术沉积后的 MAPbI₃ 薄膜经过真空处理 2~5 min 后,再进行退火处

理,MHPs 薄膜变得平坦光滑,并且达到完整的表面覆盖。同时,研究人员通过打印钙钛矿层数和墨滴间距实现了对 MHPs 薄膜厚度和晶粒尺寸的调控,当打印 3 层 MHPs 和 45 μm 的墨滴间距时,MAPbI₃ 薄膜的厚度为 480 nm,晶粒尺寸为 220 nm。以 MAPbI₃ 为光吸收层的 PSCs 的器件性能最佳($J_{\text{sc}}=18.41\text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{\text{oc}}=1.00\text{ V}$, $\text{FF}=56\%$, $\text{PCE}=11.3\%$)。

2018 年,郑州大学 Zhang 等人^[88]进一步发现真空辅助热退火处理取代空气中退火可以加快溶剂的蒸发速率和 MHPs 结晶,随着真空辅助热退火温度的升高,MHPs 的结晶度越高,且经过温度为 90 $^{\circ}\text{C}$ 的真空辅助热退火处理 2 min 后,MHPs 结晶度最高,并且没有杂质相的存在,由 IJP 技术沉积的 MAPbI₃ 薄膜经过真空辅助热退火处理后 PSCs 器件性能(面积为 0.04 cm^2 时, $\text{PCE}=17.04\%$;面积为 1 cm^2 时, $\text{PCE}=15.50\%$;面积为 2 cm^2 时, $\text{PCE}=14.67\%$;面积为 4 cm^2 时, $\text{PCE}=13.27\%$)明显高于相同工艺下的旋涂技术的 PSCs 器件性能(面积为 0.04 cm^2 时, $\text{PCE}=15.01\%$;面积为 1 cm^2 时, $\text{PCE}=10.75\%$;面积为 2 cm^2 时, $\text{PCE}=6.22\%$;面积为 4 cm^2 时, $\text{PCE}=3.23\%$)。

2018 年,卡尔斯鲁厄理工学院 Mathies 等人^[75]对三重阳离子($\text{FA}^+/\text{MA}^+/\text{Cs}^+$)MHPs 墨水的墨滴间距进行了研究,如图 8(b)所示,当打印的墨滴间距为 35 μm 时,沉积的 MHPs 薄膜厚度为 520 nm,具有良好的光吸收和高表面覆盖,制备的 PSCs 可以得到最佳的器件性能($J_{\text{sc}}=21.5\text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{\text{oc}}=1.06\text{ V}$, $\text{FF}=67\%$, $\text{PCE}=15.3\%$)。当减小墨滴间距时,会由于过大的晶粒尺寸,限制载流子的收集,从而降低 PSCs 的器件性能。随后,卡尔斯鲁厄理工学院 Eggers 等人^[89]通过调节墨滴间距使打印分辨率为 1 100 dpi 时,成功制备出 1.5 μm 厚的三重阳离子 MHPs

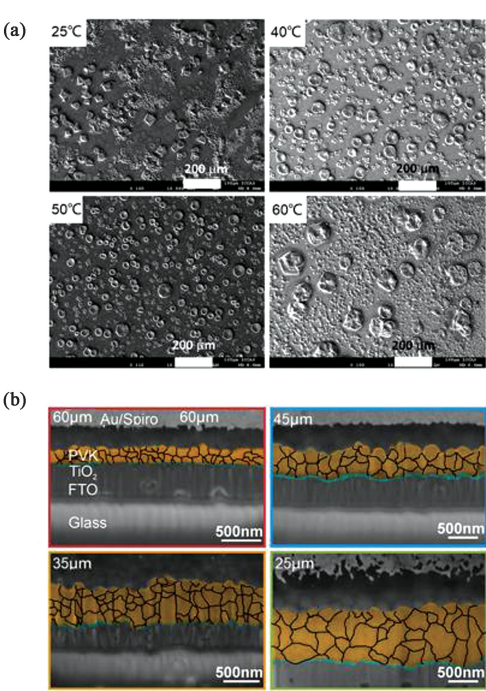


图 8 (a)不同退火温度下 MHPs 薄膜的 SEM 图^[67];(b)不同液滴间距的 MHPs 薄膜横截面 SEM 图^[75]。

Fig.8 (a)SEM images of MHPs films at different annealing temperatures^[67];(b)The cross section SEM of MHPs film of different droplet spacing^[75].

薄膜,此时,MHPs 薄膜呈柱状晶体结构,延伸到整个厚度,没有横向晶界的存在,同时,载流子寿命的增加,减少了载流子非辐射复合,提高了 MHPs 薄膜的光电特性。研究人员成功制备出 PSCs 器件 PCE 达到了 21.6%,这是目前为止,通过 IJP 技术制备 PSCs 光吸收层最高的器件 PCE,缩小了与旋涂技术制备 PSCs 光吸收层的差距。

基于打印工艺工程的 PSCs 的器件结构和性能如表 2 所示,其 PCE 发展趋势如图 5 所示。IJP 技术制备 PSCs 时的工艺工程需要从 3 个角

表 2 钙钛矿太阳能电池喷墨打印工艺工程总结

Tab.2 Summary of perovskite solar cells inkjet-printed process engineering

年份	器件结构	溶剂	处理工艺	功率转换效率/%	面积/ cm^2	参考 文献
2015	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPbI ₃ / Spiro-OMeTAD/Au	GBL	基底温度	7.9	0.04	[67]

续 表

年份	器件结构	溶剂	处理工艺	功率转换效率/%	面积/cm ²	参考文献
2016	FTO/c-TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	GBL : DMSO	墨滴间距、打印层数、真空处理后退火	11.3	0.09	[87]
2018	FTO/c-TiO ₂ /Cs _{0.1} (MA _{0.17} FA _{0.83}) _{0.9} Pb(Br _{0.17} I _{0.83}) ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	DMF : DMSO	墨滴间距	15.3	0.09	[75]
2018	FTO/c-TiO ₂ /C ₆₀ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	DMSO : GBL	真空辅助热退火	13.27	4	[88]
2018	FTO/c-TiO ₂ /C ₆₀ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	DMSO : GBL	真空辅助热退火	14.67	2	[88]
2018	FTO/c-TiO ₂ /C ₆₀ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	DMSO : GBL	真空辅助热退火	15.50	1	[88]
2018	FTO/c-TiO ₂ /C ₆₀ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	DMSO : GBL	真空辅助热退火	17.04	0.04	[88]
2019	ITO/NiO _x /Cs _{0.1} FA _{0.75} MA _{0.15} Pb(Br _{0.15} I _{0.85}) ₃ /C ₆₀ /BCP/Au	DMF : DMSO : GBL	打印分辨率	10.6	1	[89]
2019	ITO/NiO _x /Cs _{0.1} FA _{0.75} MA _{0.15} Pb(Br _{0.15} I _{0.85}) ₃ /C ₆₀ /BCP/Au	DMF : DMSO : GBL	打印分辨率	21.6	0.105	[89]

度研究:一是喷头和基底的温度,调控喷头的温度使墨滴能够连续的喷射,调节基底温度可以加快 MHPs 结晶;二是薄膜的厚度,其主要由墨滴间距和打印层数来控制,且根据 MHPs 墨水的不同,其最适合的墨滴间距为 20~50 μm,打印层数为 2~3 层;三是优化后处理的过程,为了加快溶剂的蒸发速率,通常采用真空辅助热退火的方式。

4.3 其他器件

2017 年,福州大学 Li 等人^[90]根据打印基底温度的不同,分别制备出 MAPbI₃ MHPs 纳米线、微米线、微米网格和岛状晶体。墨水滴到基底上后,大部分溶剂仍处于液相状态,在较低的干燥温度下,前驱体结晶和自组装,MHPs 结晶大且分散,墨滴形成纳米线或微米线。随着温度的升高,蒸发速率与结晶速率逐渐达到平衡,由晶体生长产生的不饱和状态变为过饱和状态,墨滴形成微米网格;温度进一步升高,由于蒸发速率加快,薄膜出现孔洞,形成岛状结构。随后研究人员以 ITO/MAPbI₃/ITO 的结构制备了光电探测器,开关比为 16 000%,在光功率密度为 0.1 mW/

cm² 时,响应度和探测率分别为 1.2 A/W 和 2.39 ×10¹² Jones。2019 年,阿卜杜拉国王科技大学 He 等人^[91]利用 IJP 技术实现了全喷墨印刷石墨烯/MHPs/石墨烯结构的光电探测器,在可见光源(400~700 nm)下,光电探测器的最高响应度和探测率分别为 0.53 A/W 和 3.4×10¹⁰ Jones。

5 功能层和电极喷墨打印技术研究

为了节省成本、简化制备流程,除 IJP 沉积 MHPs 层外,功能层也需利用 IJP 技术进行沉积,实现全 IJP 制备 MHPs 光电器件。2019 年,洛桑联邦理工学院 Nazeeruddin 等人^[71]在 TiO₂ 墨水中掺入浓度为 2%的二异丙醇钛双(乙酰丙酮)(titanium di-isopropoxide bis(acetylacetonate), TAA),成功利用 IJP 技术在 c-TiO₂ 上沉积了 m-TiO₂,通过调节墨滴间距、打印层数和基底温度来优化 m-TiO₂,使得 PSCs 的性能达到最佳。当基底温度为 60 ℃,墨滴间距为 20~35 μm,打印 2 层时,得到的 m-TiO₂ 最适合制备 PSCs(J_{sc} = 22.65

mA/cm^2 , $V_{\text{oc}} = 1.058 \text{ V}$, $\text{FF} = 76.3\%$, $\text{PCE} = 18.29\%$)。由于 c-TiO_2 和 m-TiO_2 的均需高温退火处理,增加了 PSCs 制备的工艺难度,Nazeeruddin 等人^[92]利用 IJP 技术,通过在 TiO_2 纳米颗粒加入 TAA 墨水以及富勒烯类材料(C_{60} , PCBM)将 c-TiO_2 和 m-TiO_2 双层结构简化为单层。在此基础上制备的 PSCs 器件效率为 $15.91 \pm 0.70\%$,但是由于 IJP 技术制备单层 TiO_2 薄膜还是无法避免高温烧结而产生的大量能量损耗。

在 n-i-p 结构的 PSCs 中,电子传输层通常选用 TiO_2 。通常 TiO_2 的制备需要高温烧结,会损耗大量能量,并且无法制备柔性器件;而在 p-i-n 结构中,通常选用 PEDOT:PSS 作为空穴传输层,然而 PEDOT:PSS 具有酸性,并且会降解 ITO 透明导电电极,对 PSCs 的稳定性产生不利影响^[93-94]。2017 年,里摩日大学 Vedraïne 等人^[93]将氧化钨(Tungsten Trioxide, WO_3)纳米颗粒溶解于 IPA 中作为 IJP 墨水,并利用 IJP 技术成功制备出 WO_3 薄膜,与 TiO_2 薄膜相比, WO_3 薄膜的退火温度仅为 100°C ;以 WO_3 为电子传输层,并利用旋涂技术沉积 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 和 Spiro-OMeTAD,制备的 PSCs 器件 PCE 为 9.3% 。随后,研究团队^[94]进一步利用 IJP 技术制备了光吸收层 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 和空穴传输层 Spiro-OMeTAD,在制备温度低于 90°C 的条件下,实现了 PSCs 功能层和光吸收层的打印,其 $J_{\text{sc}} = 22.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 0.744 \text{ V}$, $\text{FF} = 65\%$, $\text{PCE} = 10.7\%$,优于旋涂技术制备的基于 WO_3 为电子传输层的 PSCs。此外,卡尔斯鲁厄理工学院 Schackmar 等人^[95]利用 IJP 技术制备了 PSCs 的空穴传输层 NiO_x 、吸收层 $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.15}\text{FA}_{0.75}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ 、电子传输层 PCBM/BCP,整个制备过程温度小于 300°C 。最终有效面积为 10.5 mm^2 的 PSCs 器件效率为 17.2% ,稳定 PCE 可达 17% ,迟滞指数因子为 0.96 ,有效面积为 100 mm^2 的 PSCs 器件效率为 12.3% ,稳定 PCE 为 11.4% 。

在 PSCs 的制备过程中,金属顶电极通常需要高真空热蒸发来沉积,制造成本昂贵,溶液法制备金属顶电极是实现 PSCs 低成本制备的关键。2018 年,中科院苏州纳米技术研究院 Ma 等人^[96]利用 IJP 技术将银纳米线(Silver Nanowires, AgNWs)沉积到 PC_{61}BM 层上,然而,由于 AgNWs 电极与 PC_{61}BM 层功函数的不匹配,以及 AgNWs 的溶剂对 MHPs 层具有腐蚀,制备的

PSCs 器件效率非常低。随后,研究人员在 AgNWs 电极与 PC_{61}BM 之间引入薄聚醚酰亚胺(Polyetherimide, PEI)层,当 PEI 浓度为 $1 \text{ mg}/\text{mL}$ 时, PSCs 的器件性能($J_{\text{sc}} = 17.92 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 1.04 \text{ V}$, $\text{FF} = 75\%$, $\text{PCE} = 13.98\%$)与未引入 PEI 层之前的器件性能($J_{\text{sc}} = 13.51 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 0.88 \text{ V}$, $\text{FF} = 48\%$, $\text{PCE} = 5.71\%$)相比具有显著的提升。PSCs 的底电极通常采用 ITO 和 FTO,由于 ITO 和 FTO 固有的脆性导致在弯曲过程中形成裂纹,无法制备柔性器件。2019 年,中科院苏州纳米技术研究院 Ma 等人^[97]进一步利用 IJP 技术将 AgNWs 沉积到 PET 上制备 PSCs 的底电极,AgNWs 具有优良的光学透过率和导电性(透过率为 85.7% ,方块电阻为 $51.92 \Omega/\square$),然而 IJP 技术沉积的 AgNWs 表面粗糙,容易导致器件内部短路,研究团队在 AgNWs 与空穴传输层 PEDOT:PSS 之间引入一层氨和聚醚亚胺改性的 PEDOT:PSS(ammonia and polyetherimine modified high conductive PEDOT:PSS, m-FCE)修饰层,降低了 AgNWs 的表面粗糙度,并且提高了 AgNWs 的弯折次数,当弯曲半径为 5 mm 时,弯折 5000 次后的方块电阻仅有微小的增大,而未引入修饰层的 AgNWs 经过弯折 5000 次后,方块电阻增大到初始值的 35 倍;随后研究人员将 AgNWs 底电极与 AgNWs 顶电极的工作相结合,制备了柔性 PSCs,器件效率为 10.49% ,实现了全层溶液法制备,降低了 PSCs 的制备成本。

对于利用 IJP 技术制备 PSCs 的功能层和电极,其 PCE 发展趋势如图 5 所示。尽管 MHPs 光电器件的功能层和电极都可以通过 IJP 技术进行沉积,但全 IJP MHPs 光电器件还未被研究,其难点在于几种墨水的溶剂不能对底层产生副作用。此外,各层难以实现薄膜的均匀性和致密性,需要引入修饰层,这可能会对器件的性能产生不利的影响。

6 总结与展望

IJP 技术目前仍然存在墨水粘度、咖啡环效应、打印分辨率和定位精度等问题,阻碍着其进一步的发展。IJP 墨水方面,可以通过调节溶质与溶剂的组成和比例,或是在墨水中掺入适量的添加剂,对其粘度和表面张力等方面进行优化;IJP

工艺方面,可以调节喷头和基底的温度,或是改变溶剂的退火方式来优化薄膜的质量,经过证明,真空辅助退火可以显著改善薄膜的形貌;此外,通过调节墨滴的间距和打印层数同样是调控打印分辨率和薄膜质量的关键因素之一。而 IJP 技术普遍存在的咖啡环效应,可以通过在墨水中引入添加剂或采用真空辅助退火的处理的方式对其进行消除。

尽管 IJP 技术已经在一些应用领域日渐成熟,但其在 MHPs 光电器件方向的研究才刚刚起步。IJP 技术在 PSCs 领域的研究较多,正逐渐缩小与其他技术在器件性能上的差距。除打印

MHPs 层外,功能层和电极同样也可以通过 IJP 技术制备。因此实现“全 IJP”的 PSCs 将会是该领域重点的研究方向之一。可能由于 IJP 技术沉积的钙钛矿像素点薄膜效率低、稳定性差,或是一些研究团队不具有制备器件的能力,在 MHPs 显示与发光器件领域, IJP 技术还暂时停留在对于 MHPs 薄膜的研究。目前,其主要研究方向大多在光致发光和防伪加密技术方面。但是 IJP 技术与其他薄膜制备技术相比最主要的优势在于其可实现高分辨率,像素点小且可实现无掩膜图形化。因此 MHPs 电致发光微阵列器件和全彩 PeLED 将会是未来重要的研究方向之一。

参 考 文 献:

- [1] YUE L Y, YAN B, ATTRIDGE M, *et al.* Light absorption in perovskite solar cell: fundamentals and plasmonic enhancement of infrared band absorption [J]. *Solar Energy*, 2016, 124: 143-152.
- [2] 韩悦,李国辉,梁强兵,等.全无机钙钛矿 CsPbX_3 纳米晶的研究进展[J].发光学报,2020,41(5):542-556.
HAN Y, LI G H, LIANG Q B, *et al.* Advances of all-inorganic perovskite CsPbX_3 nanocrystals [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(5): 542-556. (in Chinese)
- [3] MUJAHID M, CHEN C, HU W, *et al.* Progress of high-throughput and low-cost flexible perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2020, 4(8): 1900556.
- [4] WANG R, MUJAHID M, DUAN Y, *et al.* A review of perovskites solar cell stability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(47): 1808843.
- [5] 吴江,曹冠英,张彦杰,等. CsPbBr_3 钙钛矿量子点微晶的制备及发光性能[J].发光学报,2019,40(9):1073-1078.
WU J, CAO G Y, ZHANG Y J, *et al.* Preparation and luminescence properties of CsPbBr_3 perovskite quantum dot microcrystals [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2019, 40(9): 1073-1078. (in Chinese)
- [6] WANG H R, ZHAO Y P, WANG Z Y, *et al.* Hermetic seal for perovskite solar cells: an improved plasma enhanced atomic layer deposition encapsulation [J]. *Nano Energy*, 2020, 69: 104375.
- [7] CHEN C, HAN T H, TAN S, *et al.* Efficient flexible inorganic perovskite light-emitting diodes fabricated with CsPbBr_3 emitters prepared via low-temperature in situ dynamic thermal crystallization [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(6): 4673-4680.
- [8] ZHANG X L, WANG W G, XU B, *et al.* Thin film perovskite light-emitting diode based on CsPbBr_3 powders and interfacial engineering [J]. *Nano Energy*, 2017, 37: 40-45.
- [9] LIN K B, XING J, QUAN L N, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.
- [10] SON D Y, KIM S G, SEO J Y, *et al.* Universal approach toward hysteresis-free perovskite solar cell via defect engineering [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(4): 1358-1364.
- [11] YOO J J, WIEGHOLD S, SPONSELLER M C, *et al.* An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(7): 2192-2199.
- [12] WANG H X, LEI J, GAO F, *et al.* Magnetic field-assisted perovskite film preparation for enhanced performance of solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(26): 21756-21762.
- [13] ZHANG Q, SU R, DU W N, *et al.* Advances in small perovskite-based lasers [J]. *Small Methods*, 2017, 1(9): 1700163.
- [14] CHEN S T, ROH K, LEE J, *et al.* A photonic crystal laser from solution based organo-lead iodide perovskite thin films [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 3959-3967.

- [15] LI C L, HAN C, ZHANG Y B, *et al.* Enhanced photoresponse of self-powered perovskite photodetector based on ZnO nanoparticles decorated CsPbBr₃ films [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 172: 341-346.
- [16] DU B W, YANG W Q, JIANG Q, *et al.* Plasmonic-functionalized broadband perovskite photodetector [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(8): 1701271.
- [17] 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.
- [18] NREL. Best research-cell efficiencies [EB/OL]. [2020-09-28]. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200925.pdf>.
- [19] GREEN M A, DUNLOP E D, HOHL-EBINGER J, *et al.* Solar cell efficiency tables (version 56) [J]. *Progress in Photovoltaics*, 2020, 28(7): 629-638.
- [20] TYONA M D. A theoretical study on spin coating technique [J]. *Advances in Materials Research*, 2013, 2(4): 195-208.
- [21] KADDACHI Z, BELHI M, BEN KAROUI M, *et al.* Design and development of spin coating system [C]//*Proceedings of the 2016 17th International Conference on Sciences and Techniques of Automatic Control and Computer Engineering*. Sousse, Tunisia: IEEE, 2016: 558-562.
- [22] HUANG H B, SHI J J, ZHU L F, *et al.* Two-step ultrasonic spray deposition of CH₃NH₃PbI₃ for efficient and large-area perovskite solar cell [J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 352-358.
- [23] LI C P, YIN J, CHEN R H, *et al.* Monoammonium porphyrin for blade-coating stable large-area perovskite solar cells with >18% efficiency [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(15): 6345-6351.
- [24] 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.
- [25] LIU Y F, TSAI M H, PAI Y F, *et al.* Control of droplet formation by operating waveform for inks with various viscosities in piezoelectric inkjet printing [J]. *Applied Physics A*, 2013, 111(2): 509-516.
- [26] KUANG M X, WANG L B, SONG Y L. Controllable printing droplets for high-resolution patterns [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(40): 6950-6958.
- [27] SINGH M, HAVERINEN H M, DHAGAT P, *et al.* Inkjet printing-process and its applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(6): 673-685.
- [28] HERMERSCHMIDT F, MATHIES F, SCHRÖDER V R F, *et al.* Finally, inkjet-printed metal halide perovskite LEDs-utilizing seed crystal templating of salty PEDOT : PSS [J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(7): 1773-1781.
- [29] WEI Z H, CHEN H N, YAN K Y, *et al.* Inkjet printing and instant chemical transformation of a CH₃NH₃PbI₃/nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(48): 13239-13243.
- [30] MATHIES F, BRENNER P, HERNANDEZ-SOSA G, *et al.* Inkjet-printed perovskite distributed feedback lasers [J]. *Optics Express*, 2018, 26(2): A144-A152.
- [31] JANG Y, TAMBUNAN I H, TAK H, *et al.* Non-contact printing of high aspect ratio Ag electrodes for polycrystalline silicon solar cell with electrohydrodynamic jet printing [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(12): 123901.
- [32] LIU C T, LEE W H, SHIH T L. Synthesis of ZnO nanoparticles to fabricate a mask-free thin-film transistor by inkjet printing [J]. *Journal of Nanotechnology*, 2012, 2012: 710908.
- [33] YANG P H, ZHANG L, KANG D J, *et al.* High-resolution inkjet printing of quantum dot light-emitting microdiode arrays [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(1): 1901429.
- [34] ANDÒ B, BAGLIO S, BULSARA A R, *et al.* Low-cost inkjet printing technology for the rapid prototyping of transducers [J]. *Sensors*, 2017, 17(4): 748.
- [35] MICHELIS F, BODELOT L, BONNASSIEUX Y, *et al.* Highly reproducible, hysteresis-free, flexible strain sensors by inkjet printing of carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2015, 95: 1020-1026.
- [36] SHIN K Y, HONG J Y, JANG J. Flexible and transparent graphene films as acoustic actuator electrodes using inkjet printing [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(30): 8527-8529.

- [37] DERBY B. Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2010, 40: 395-414.
- [38] BASARAN O A, GAO H J, BHAT P P. Nonstandard inkjets [J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2013, 45: 85-113.
- [39] LI J, ROSSIGNOL F, MACDONALD J. Inkjet printing for biosensor fabrication: combining chemistry and technology for advanced manufacturing [J]. *Lab on a Chip*, 2015, 15(12): 2538-2558.
- [40] VUDDANDA P R, ALOMARI M, DODOO C C, *et al.* Personalisation of warfarin therapy using thermal ink-jet printing [J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2018, 117: 80-87.
- [41] THUAU D, KALLITSIS K, DOS SANTOS F D, *et al.* All inkjet-printed piezoelectric electronic devices: energy generators, sensors and actuators [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(38): 9963-9966.
- [42] LI X L, YUN T Y, KIM K W, *et al.* Voltage-tunable dual image of electrostatic force-assisted dispensing printed, tungsten trioxide-based electrochromic devices with a symmetric configuration [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(3): 4022-4030.
- [43] HADIMIOGLU B, ELROD S A, STEINMETZ D L, *et al.* Acoustic ink printing [C]//*Proceedings of IEEE 1992 Ultrasonics Symposium Proceedings*. Tucson, AZ, USA: IEEE, 1992.
- [44] KANG S H, KIM S, SOHN D K, *et al.* Analysis of drop-on-demand piezo inkjet performance [J]. *Physics of Fluids*, 2020, 32(2): 022007.
- [45] KRAINER S, SMIT C, HIRN U. The effect of viscosity and surface tension on inkjet printed picoliter dots [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(54): 31708-31719.
- [46] PARK H Y, KANG B J, LEE D, *et al.* Control of surface wettability for inkjet printing by combining hydrophobic coating and plasma treatment [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 546: 162-166.
- [47] LEE S H, SHIN K Y, HWANG J Y, *et al.* Silver inkjet printing with control of surface energy and substrate temperature [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2008, 18(7): 075014.
- [48] YU X H, XING R B, PENG Z X, *et al.* To inhibit coffee ring effect in inkjet printing of light-emitting polymer films by decreasing capillary force [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(1): 135-138.
- [49] SOLTMAN D, SUBRAMANIAN V. Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect [J]. *Langmuir*, 2008, 24(5): 2224-2231.
- [50] ZHANG Z L, ZHANG X Y, XIN Z Q, *et al.* Controlled inkjetting of a conductive pattern of silver nanoparticles based on the coffee-ring effect [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(46): 6714-6718.
- [51] KALYTCHUK S, WANG Y, POLÁKOVÁ K, *et al.* Carbon dot fluorescence-lifetime-encoded anti-counterfeiting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(35): 29902-29908.
- [52] ANDRES J, HERSCH R D, MOSER J E, *et al.* A new anti-counterfeiting feature relying on invisible luminescent full color images printed with lanthanide-based inks [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(32): 5029-5036.
- [53] WANG H J, YAO W J, TIAN Q Y, *et al.* Printable monodisperse all-inorganic perovskite quantum dots: synthesis and banknotes protection applications [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(11): 1800150.
- [54] ZHANG F, SHI Z F, LI S, *et al.* Synergetic effect of the surfactant and silica coating on the enhanced emission and stability of perovskite quantum dots for anticounterfeiting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(31): 28013-28022.
- [55] TONG Y L, ZHANG Y W, MA K Z, *et al.* One-step synthesis of FA-directing FAPbBr₃ perovskite nanocrystals toward high-performance display [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(37): 31603-31609.
- [56] BYUN J, CHO H, WOLF C, *et al.* Efficient visible quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(34): 7515-7520.
- [57] JIA S Q, LI G Y, LIU P, *et al.* Highly luminescent and stable green quasi-2D perovskite-embedded polymer sheets by inkjet printing [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(24): 1910817.
- [58] BU T L, LIU X P, LI J, *et al.* Dynamic antisolvent engineering for spin coating of 10×10 cm² perovskite solar module approaching 18% [J]. *Solar RRL*, 2020, 4(2): 1900263.

- [59] JANG D M, PARK K, KIM D H, *et al.* Reversible halide exchange reaction of organometal trihalide perovskite colloidal nanocrystals for full-range band gap tuning [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(8): 5191-5199.
- [60] WONG Y C, WU W B, WANG T, *et al.* Color patterning of luminescent perovskites via light-mediated halide exchange with haloalkanes [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(24): 1901247.
- [61] HE P, DERBY B. Controlling coffee ring formation during drying of inkjet printed 2D inks [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(22): 1700944.
- [62] LIU Y, LI F S, QIU L C, *et al.* Fluorescent microarrays of *in situ* crystallized perovskite nanocomposites fabricated for patterned applications by using inkjet printing [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2042-2049.
- [63] DUAN M, FENG Z Y, WU Y W, *et al.* Inkjet-printed micrometer-thick patterned perovskite quantum dot films for efficient blue-to-green photoconversion [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(12): 1900779.
- [64] GAO A J, YAN J, WANG Z J, *et al.* Printable CsPbBr₃ perovskite quantum dot ink for coffee ring-free fluorescent microarrays using inkjet printing [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(4): 2569-2577.
- [65] LI D Y, WANG J J, LI M Z, *et al.* Inkjet printing matrix perovskite quantum dot light-emitting devices [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(6): 2000099.
- [66] HASHMI S G, MARTINEAU D, LI X, *et al.* Air processed inkjet infiltrated carbon based printed perovskite solar cells with high stability and reproducibility [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(1): 1600183.
- [67] LI S G, JIANG K J, SU M J, *et al.* Inkjet printing of CH₃NH₃PbI₃ on a mesoscopic TiO₂ film for highly efficient perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9092-9097.
- [68] BAG M, JIANG Z W, RENNA L A, *et al.* Rapid combinatorial screening of inkjet-printed alkyl-ammonium cations in perovskite solar cells [J]. *Materials Letters*, 2016, 164: 472-475.
- [69] CHEN S, ZHANG L H, YAN L J, *et al.* Accelerating the screening of perovskite compositions for photovoltaic applications through high-throughput inkjet printing [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(49): 1905487.
- [70] ABZIEHER T, MATHIES F, HETTERICH M, *et al.* Additive-assisted crystallization dynamics in two-step fabrication of perovskite solar cells [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2017, 214(12): 1700509.
- [71] HUCKABA A J, LEE Y, XIA R, *et al.* Inkjet-printed mesoporous TiO₂ and perovskite layers for high efficiency perovskite solar cells [J]. *Energy Technology*, 2019, 7(2): 317-324.
- [72] LI P W, LIANG C, BAO B, *et al.* Inkjet manipulated homogeneous large size perovskite grains for efficient and large-area perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2018, 46: 203-211.
- [73] HSIEH T Y, WEI T C, WU K L, *et al.* Efficient perovskite solar cells fabricated using an aqueous lead nitrate precursor [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(68): 13294-13297.
- [74] 冯月. 喷墨打印钙钛矿太阳能电池的应用研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2017.
- FENG Y. The research of inkjet printing technology in the application of perovskite all solid state solar cells [D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2017. (in Chinese)
- [75] MATHIES F, EGGERS H, RICHARDS B S, *et al.* Inkjet-printed triple cation perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(5): 1834-1839.
- [76] ABZIEHER T, MOGHADAMZADEH S, SCHACKMAR F, *et al.* Electron-beam-evaporated nickel oxide hole transport layers for perovskite-based photovoltaics [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(12): 1802995.
- [77] LIU J Y, SHABBIR B, WANG C J, *et al.* Flexible, printable soft-X-ray detectors based on all-inorganic perovskite quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(30): 1901644.
- [78] MESCHER H, SCHACKMAR F, EGGERS H, *et al.* Flexible inkjet-printed triple cation perovskite X-ray detectors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13): 15774-15784.
- [79] MIN M, HOSSAIN R F, ADHIKARI N, *et al.* Inkjet-printed organohalide 2D layered perovskites for high-speed photodetectors on flexible polyimide substrates [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(9): 10809-10819.
- [80] CHEN Z L, TUREDI B, ALSALLOUM A Y, *et al.* Single-crystal MAPbI₃ perovskite solar cells exceeding 21% power conversion efficiency [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(6): 1258-1259.

- [81] GU Z K, WANG K, LI H Z, *et al.* Direct-writing multifunctional perovskite single crystal arrays by inkjet printing [J]. *Small*, 2017, 13(8): 1603217.
- [82] GU Z K, HUANG Z D, HU X T, *et al.* In situ inkjet printing of the perovskite single-crystal array-embedded polydimethylsiloxane film for wearable light-emitting devices [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(19): 22157-22162.
- [83] SHI L F, MENG L H, JIANG F, *et al.* In situ inkjet printing strategy for fabricating perovskite quantum dot patterns [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(37): 1903648.
- [84] LIU Y, ZHENG Y, ZHU Y, *et al.* Unclonable perovskite fluorescent dots with fingerprint pattern for multilevel anti-counterfeiting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(34): 39649-39656.
- [85] LU W G, WU X G, HUANG S, *et al.* Strong polarized photoluminescence from stretched perovskite-nanocrystal-embedded polymer composite films [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(23): 1700594.
- [86] LIN C H, KANG C Y, WU T Z, *et al.* Giant optical anisotropy of perovskite nanowire array films [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(14): 1909275.
- [87] MATHIES F, ABZIEHER T, HOCHSTUHL A, *et al.* Multipass inkjet printed planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(48): 19207-19213.
- [88] LIANG C, LI P W, GU H, *et al.* One-step inkjet printed perovskite in air for efficient light harvesting [J]. *Solar RRL*, 2018, 2(2): 1700217.
- [89] EGGERS H, SCHACKMAR F, ABZIEHER T, *et al.* Inkjet-printed micrometer-thick perovskite solar cells with large columnar grains [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(6): 1903184.
- [90] LIU Y, LI F S, PERUMAL VEERAMALAI C, *et al.* Inkjet-printed photodetector arrays based on hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ microwires [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(13): 11662-11668.
- [91] ALAMRI A M, LEUNG S, VASEEM M, *et al.* Fully inkjet-printed photodetector using a graphene/perovskite/graphene heterostructure [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2019, 66(6): 2657-2661.
- [92] HUCKABA A J, GARCIA-BENITO I, KANDA H, *et al.* Inkjet-printed TiO_2 /fullerene composite films for planar perovskite solar cells [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2020, 103(5): e2000044.
- [93] GHENO A, PHAM T T T, DI BIN C, *et al.* Printable WO_3 electron transporting layer for perovskite solar cells: influence on device performance and stability [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 161: 347-354.
- [94] GHENO A, HUANG Y, BOUCLÉ J, *et al.* Toward highly efficient inkjet-printed perovskite solar cells fully processed under ambient conditions and at low temperature [J]. *Solar RRL*, 2018, 2(11): 1800191.
- [95] SCHACKMAR F, EGGERS H, FRERICKS M, *et al.* Perovskite solar cells with all-inkjet-printed absorber and charge transport layers [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, doi: 10.1002/admt.202000271.
- [96] XIE M L, LU H, ZHANG L P, *et al.* Fully solution-processed semi-transparent perovskite solar cells with ink-jet printed silver nanowires top electrode [J]. *Solar RRL*, 2018, 2(2): 1700184.
- [97] XIE M L, WANG J, KANG J C, *et al.* Super-flexible perovskite solar cells with high power-per-weight on 17 μm thick PET substrate utilizing printed Ag nanowires bottom and top electrodes [J]. *Flexible and Printed Electronics*, 2019, 4(3): 034002.

作者简介:



于超(1997—),男,黑龙江齐齐哈尔人,硕士研究生,2019年于黑龙江大学获得学士学位,主要从事喷墨打印钙钛矿光电器件方面的研究。E-mail: chaoyu19@mails.jlu.edu.cn



段羽(1978—),男,吉林长春人,博士,教授,2006年于吉林大学获得博士学位,主要从事柔性透明导电电极、光电子器件薄膜封装、有机电致发光器件、钙钛矿光伏及照明、智能窗系统以及水汽透过测试系统等方面的研究。E-mail: duanyu@jlu.edu.cn