

溶液法原位大面积制备钙钛矿光电薄膜成膜的同步辐射可视化结晶过程研究*

杨迎国^{1)2)3)†} 冯尚蕾^{4)5)#} 李丽娜³⁾⁴⁾⁵⁾

1) (复旦大学微电子学院, 上海 201433)

2) (复旦大学光伏科学与技术全国重点实验室, 上海 201433)

3) (中国科学院上海高等研究院, 上海同步辐射光源, 上海 201204)

4) (中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

5) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2023 年 11 月 23 日收到; 2023 年 12 月 20 日收到修改稿)

溶液法是新型光电器件制备的重要手段, 然而以钙钛矿半导体材料为代表的薄膜样品制备通常需要在手套箱环境下完成, 传统的实验表征大多在空气环境下进行, 这显然很难反映薄膜结构与器件性能间的真实关联, 因此急需对溶液成膜过程的微结构演变开展原位实时研究. 为了实现溶液法成膜中的结构与形貌的同步辐射掠入射广角散射实时观测, 本文结合上海同步辐射光源线站布局, 报道了一种基于手套箱的原位成膜观测装置, 可实现标准手套箱环境 ($c(\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2) < 1 \times 10^{-6}$) 下远程控制薄膜旋涂、涂布及样品后处理, 并实时可视化监测微结构和形貌演变. 基于该装置进行的钙钛矿薄膜狭缝涂布大面积成膜结晶过程的原位 GIWAXS/GISAXS (grazing incidence wide and small angle X-ray scattering) 可视化测试揭示了薄膜微结构转变的内在驱动力: 钙钛矿薄膜沉积界面层的优化对提升钙钛矿成核速率、诱导结晶择优取向、形成晶粒有序堆叠等具有“共性作用”, 同时在成膜过程中的新生中间相显著提升软晶格薄膜质量和稳定性. 基于各层均采用卷对卷全溶液狭缝涂布方法制备的大面积全柔性三维钙钛矿薄膜太阳能电池转换效率提升至 5.23% (单个器件面积约 15 cm^2), 为迄今报道的这一体系该尺寸的全溶液狭缝涂布柔性钙钛矿器件的最高器件效率之一. 因而, 基于该同步辐射原位 GIWAXS/S/GISAXS 装置可以获得控制薄膜生长界面特性和薄膜品质的关键工艺, 指导优化制备薄膜的最佳工艺条件.

关键词: 同步辐射掠入射 X 射线散射, 手套箱环境, 钙钛矿薄膜, 软晶格, 微结构演化

PACS: 32.30.Rj, 61.82.Fk, 61.72.-y, 62.60.+v

DOI: 10.7498/aps.73.20231847

1 引言

钙钛矿半导体 (ABX_3 结构, A 是有机基团甲胺 $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{MA})$ 或甲脒 $\text{NH}_2=\text{CNH}_2(\text{FA})$ 或铯 (Cs) 或它们组合体, B 是铅 (Pb) 或锡 (Sn), X 为卤素

元素 Cl , Br , I 或其组合体) 作为光电领域的明星材料, 其性能优异、价格低廉、加工制造工艺简单, 可以兼顾效率与成本^[1]. 基于钙钛矿半导体的太阳能电池作为新一代光伏技术, 已在效率和性能方面有了突破性进展, 其光电转换效率已经超过 26%^[2]. 与晶硅太阳能电池相比, 钙钛矿太阳能电池以更加

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0403400)、国家自然科学基金 (批准号: 12175298, 12075309)、复旦大学人才启动项目和上海市自然科学基金 (批准号: 20ZR1464100) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: yangyingguo@fudan.edu.cn

清洁、便于应用、制造成本低和效率高、适合于柔性衬底材料等显著优点, 迅速成为国际科研和产业关注的热点, 其产业化应用也在快速推进中, 这将在解决当前能源供需矛盾尖锐、结构不合理、利用效率低以及环境污染等方面发挥重要作用. 然而, 要实现钙钛矿太阳能电池的市场化应用还面临许多问题^[1,3-5], 如高效电池的重现性差、钙钛矿材料和器件对空气、水和热的耐受性差, 特别是钙钛矿薄膜质量难以控制、缺陷态密度高以及器件存在明显迟滞效应等, 这些大大限制了其产业化进程.

针对上述一系列问题, 目前国内外科研工作者主要从如下几个思路开展高性能钙钛矿太阳能电池研究: 1) 研发高质量钙钛矿薄膜制备工艺, 减小薄膜缺陷密度. 光电性能优异的钙钛矿薄膜一般具有大尺寸晶粒、晶面择优取向和表面形貌均一分布(针孔小且数目极少)等特点. 例如, Zhang 等^[6]使用环境友好型的 SrCl_2 作为前驱体, 有效降低钙钛矿膜中的缺陷浓度和使钙钛矿晶体稳定成核, 使器件拥有更好的孔隙填充和稳定性; Yang 等^[7]提出了钙钛矿薄膜梯度热处理这一新型制备工艺, 有效提升钙钛矿薄膜晶粒尺寸和结晶相纯度(尤其是表面结晶相纯度), 从而有效消除器件迟滞效应和提升光电转换性能, 并且迟滞效应的消除不依赖于器件结构(正式结构 N-i-P 和反式结构 P-i-N). 2) 设计优化电子和空穴传输材料, 改善电子(空穴)传输层/钙钛矿界面特性, 显著提升器件的性能. 近期研究表明, 钙钛矿薄膜界面处的高密度电荷囚禁态、薄膜内部可能的离子移动以及器件不同层界面层间不平衡的载流子传输速率会导致在器件进行 $J-V$ 扫描中的迟滞现象, 同时降低器件的性能^[8-12]. 例如, Li 等^[9]报道的 PCMB/MAPbI₃ 界面处良好的界面能级匹配有助于提高界面处的电子迁移率, 可显著提高器件光电转化效率、降低迟滞效应; Tan 等^[10]利用 Cl 离子分别钝化 TiO_2 和 SnO_2 纳米晶形成高效电子选择层, 极大地限制了电池中界面的复合, 最终实现了约 20% 以上的器件认证效率; Hui 等^[11]设计了一种红色碳量子点(RCQs)掺杂低温溶液加工的 SnO_2 纳米晶, 能够同时实现高迁移率的电子传输和钙钛矿膜下层界面处的缺陷钝化, 形成大面积高质量的钙钛矿薄膜, 所制备的钙钛矿太阳能电池效率达到 22.77%, 且器件在无封装条件下表现出极高的稳定性(在 25 °C、湿度为 40%—60% 的条件下工作

1000 h 后, 效率仍保持其初始效率的 95% 以上); Wang 等^[12]采用树枝状二萘嵌苯薄膜作为种子结晶诱导层, 调控钙钛矿薄膜的生长界面, 将 PEDOT:PSS 基的平面异质结钙钛矿太阳能电池效率由 12% 提升至 17% 以上, 并减少了迟滞效应; Feng 等^[13]引入氨基化的氧化石墨烯作为 PEDOT:PSS 空穴传输层和钙钛矿层间的缓冲层, 发现钙钛矿薄膜的形貌、结晶和晶面择优取向得到了大幅改善, 在室温环境下制备出了效率高达 16% 以上的平面异质结钙钛矿太阳能电池以及器件迟滞效应几乎消失. 3) 发展钙钛矿薄膜表面钝化工艺, 改善钙钛矿表面成膜质量和界面电荷提取能力, 显著提升器件的性能. 例如, Wang 等^[14]提出了一种新的 Br 梯度掺杂提高容忍因子并钝化薄膜表面碘缺陷的机制, 大幅提高了 CsPbI_3 钙钛矿的相稳定性, 获得了 17% 的无机钙钛矿太阳能电池器件效率纪录; Yang 等^[15]开发了一种钙钛矿太阳能电池薄膜表面“缺陷快速补偿”工艺, 实现薄膜表面结晶有效钝化, 具有纯相结晶、无针孔、元素分布均一、表面势梯度小等优点, 大幅提升电池效率达约 20%, 有趣的是采用该工艺制备的柔性器件在外力下也能保持很高稳定性, 而进一步的同步辐射 X 射线衍射原位拉伸实验证实这与薄膜表面晶粒的紧密绞联、缺陷大幅减少密切相关, 最后从占位化学的角度揭示其反应机制. 该工作不仅为钙钛矿太阳能电池产业化提供重要实验和理论支撑及推动可穿戴柔性器件的实现, 而且也很好地推动了同步辐射技术的发展和运用.

结合以上国内外研究现状, 尽管钙钛矿太阳能电池研究已取得一定喜人的成果, 但还有许多迫切需要解决的问题. 尤其是, 高效的电子/空穴传输材料合成和掺杂设计一般采用“试错法”, 系统的理论指导还处于探索阶段; 钙钛矿结晶膜的沉积与其生长界面间的相互作用方式和机制尚未系统揭示; 与界面有关的电荷输运、提取及复合机制尚未清晰, 导致新材料的开发和进一步的器件工程研究没有明确的方向^[15-30]. 例如, Yang 等^[16]发现钙钛矿薄膜表面处的载流子复合决定了钙钛矿多晶薄膜中总的载流子的寿命, 这表明与钙钛矿薄膜内部晶界载流子复合相比, 其薄膜上下界面处的载流子复合起主导作用, 然而其上下界面处薄膜的结晶性和晶面取向及晶界分布情况目前尚不清楚, 一方面是由于较难进行表面结晶性的调控, 另一方面表面

结晶性的测量对实验表征手段表面敏感性和原位性是一种挑战。

基于同步辐射的 X 射线表征技术日益成为材料科学研究的强有力的工具,尤其在材料的多维度空间结构和电子能态结构表征方面有其他研究手段无法比拟的优势,它具有通量高、准直性好、分辨率高等优点,大量的表征可以在各种原位设备实时进行,得到样品在各个重要过程中的结构和性质等的实时变化^[15,17-23]。同步辐射 GIWAXS/GISAXS (grazing incidence wide and small angle X-ray scattering) 技术可以用来探测晶体结构、晶体生长的取向性及晶粒尺寸、堆叠分布情况等,并且可以调整 X 射线的掠入射角度来探测薄膜不同深度处的晶体结构,其在有机太阳能电池以及钙钛矿太阳能电池领域均有重要的应用。此外,在同步辐射光源测试 GIWAXS/GISAXS,利用其光源高亮度的特点可以实现原位监测晶粒形成和晶体生长过程,从而可以更容易地研究晶体生长机理。例如, Yang 等^[17-19] 基于同步辐射 GIWAXS 原位实时研究了原位旋涂、湿度环境、退火条件及外载力下钙钛矿薄膜微结构演化过程及其与器件性能之间的关联; Wang 等^[20] 利用上海光源同步辐射高分辨衍射确定了无机钙钛矿 β -CsPbI₃ 相结构,利用同步辐射原位成膜及热稳定等一系列原位实验确定了无机钙钛矿 β 相的高温热力学稳定性等,并揭示了制约器件发展的一系列关键机理; Yang 等^[21] 通过在钙钛矿前驱体溶液引入富含不饱和有机基团的富勒烯衍生物 C-PCBOD,并结合紫外光进行钙钛矿晶粒的光铰联,实现了钙钛矿晶粒间的有效链接和薄膜内部缺陷钝化,基于同步辐射原位 GIWAXS 和小角散射发现经光铰联形成的钙钛矿薄膜晶粒尺寸更大且晶面择优取向更好,从薄膜表面到体的晶粒尺寸分布更均一,是器件效率大幅提升的关键因素; Xue 等^[22] 开展了 GIWAXS 技术原位研究有机分子诱导钙钛矿薄膜表面晶粒二次生长的性质和操纵方法,获得了大尺寸的高质量薄膜,其中表面的结构重构引起整个钙钛矿膜的内部特性提升; Hu 等^[23] 与美国劳伦兹伯克利国家实验室合作,基于同步辐射 GIWAXS 原位研究狭缝涂布 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜结晶动力学和晶体生长机制; Qin 等^[24] 基于中国台湾同步辐射光源,使用原位掠入射广角 X 射线散射 (GIWAXS) 详细研究

了多元混合钙钛矿 $\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 在旋涂过程中的结晶过程,并深入揭示了混合钙钛矿制备过程中对退火时间敏感的原因,这对调控钙钛矿结晶过程以获得更高性能提供了重要的参考价值。然而,上述同步辐射原位研究大多是在氮气或空气中进行,这与钙钛矿太阳能电池器件在标准手套箱环境中的制备条件存在明显差异 (例如环境水氧含量的控制),很难完全真实可靠地反映薄膜的结晶过程与器件性能的关联。

因此,建立标准手套箱环境的同步辐射原位成膜观测装置,将有助于解决钙钛矿等光电薄膜和器件微结构原位实时表征的难题,必将为系统深入理解薄膜界面调控行为、钙钛矿材料结晶机理以及器件的构效关系提供可靠的多维度、多层次的信息。本文实现了基于标准手套箱环境的同步辐射半导体溶液成膜结晶原位观测,利用同步辐射 GIWAXS/GISAXS 等高通量表征技术对不同传输层界面诱导钙钛矿结晶进行原位探测,使其实现快速实时的扫描钙钛矿前驱体反应、沉积、反溶剂旋涂、成膜、干燥或后退火各个阶段的钙钛矿材料相变过程的衍射和散射信号,同时实现快速探测钙钛矿薄膜的性能参数随不同薄膜优化条件的变化规律等,揭示高质量钙钛矿薄膜制备工艺,明确其对器件性能的影响机制;反过来指导器件大面积生产工艺改进,推动钙钛矿太阳能电池的产业化进程。

2 钙钛矿溶液大面积成膜中结构演化的同步辐射 GIWAXS/GISAXS 原位装置

众所周知,溶液旋涂是实验室中溶液法制备钙钛矿薄膜及器件的常规方法,薄膜质量高、可控性好,但是它们只适合小面积、小批量的钙钛矿薄膜及器件制备,不匹配大面积、大批量的产业化制造工艺。基于印刷技术高效率、大批量制备高质量、均匀的大面积钙钛矿薄膜是推进钙钛矿光电器件产业化的重要途径^[26-33]。然而,印刷工艺过程复杂,可调控参数多,目前基于印刷技术制备的大面积钙钛矿器件 (如钙钛矿太阳能电池,面积 $\geq 10 \text{ cm}^2$) 性能远低于实验室旋涂的小面积器件 ($< 1 \text{ cm}^2$, 通常面积在 0.1 cm^2 左右),关键原因在于如何通过印刷技术制备出高质量、均匀的大面积钙钛矿活性层

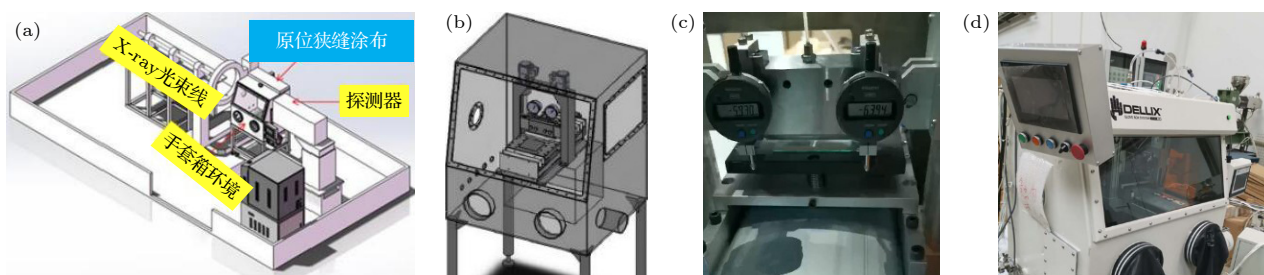


图 1 基于定制小型标准手套箱 ($c(\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2) \sim 1 \times 10^{-6}$) 的同步辐射原位涂布成膜观测装置 (a) 原位装置布局; (b) 手套箱效果图; (c) 原位装置实物图; (d) 实时涂布

Fig. 1. A custom small standard glove box ($c(\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2) < 1 \times 10^{-6}$) of synchrotron radiation *in situ* slot-die film-forming observation device: (a) Schematic of *in situ* device; (b) glove box; (c) automatic drip system and the photo picture of *in situ* device object; (d) the photo picture of drip system.

薄膜。理解印刷大面积钙钛矿薄膜形貌微结构演变机理和均匀性调控机制是印刷制备高质量、大面积钙钛矿薄膜的关键所在。国内外开始逐渐关注印刷技术制备钙钛矿薄膜及器件,并取得了良好进展,特别是在印刷钙钛矿太阳能电池方向,主要应用了喷墨打印、狭缝涂布、刮涂等印刷技术^[27]。狭缝涂布技术主要是适应于印刷制备低温平面异质结钙钛矿太阳能电池,特别是可以通过卷对卷技术高效率地制备柔性钙钛矿太阳能电池。

常规表征技术难以原位和实时观测及研究印刷大面积钙钛矿成膜过程、均匀性分布及相关演变机制。同步辐射掠入射广角 X 射线散射 (GIWAXS) 和小角 X 射线散射 (GISAXS) 结合二维探测器 PLATUS 可以实现毫秒级的快速无损地收集样品微观形貌散射信息、二维衍射结构信息及表面均匀性分布信息,全面实时探测样品形貌结构、晶粒尺寸、微结构、晶粒取向、分子取向、均匀性分布等信息。图 1 展示了线站布局 and 原位手套箱的狭缝涂布装置的基本布置和实验流程,GIWAXS 测试中一般选择样品和二位置探测器间的距离在 0.5 m 范围内@10 keV X 射线能量,主要观测材料的结晶相特征峰,反映出材料的长程有序结构;GISAXS 测试中一般选择样品和二位置探测器间的距离在 2.0 m 以外@10 keV X 射线能量,可以测到大尺寸的晶粒堆积或大晶面间距的结晶相。基于同步辐射 GIWAXS 和 GISAXS 原位实时研究狭缝涂布大面积钙钛矿晶相结构、晶粒取向、分子取向等性能参数在可控条件下涂布成膜的演变过程,得到大面积钙钛矿薄膜微结构均匀性分布信息,有助于揭示涂布大面积钙钛矿微结构演变机理和均匀性调控机制。

3 钙钛矿溶液大面积成膜中微结构演化的同步辐射 GIWAXS/GISAXS 可视化观测

基于狭缝涂布技术印刷大面积钙钛矿薄膜,并原位动态可视化观测其由湿膜到干燥过程中的形貌微结构及演变机理和均匀性调控机制,是狭缝涂布大面积制备高质量钙钛矿薄膜的关键所在。如图 2 所示,通过原位同步辐射 GIWAXS 原位观察了沉积在 SnO_2 电子传输层有无碳基量子点 (CQDs) 掺杂情况下的三维 (three dimensional, 3D) 钙钛矿狭缝涂布成膜过程中钙钛矿成核、结晶等过程^[21,33]。其中,3D 钙钛矿前驱体溶液制备步骤如下:在 400 μL 的 2-甲氧基乙醇 (2-ME) 和 600 μL 乙腈 (ACN) 的混合溶剂中加入 461.0 mg 的 PbI_2 , 159.0 mg 的 MAI 并室温搅拌 2 h,过滤后,取 1000 μL 溶液,加入 14.2 μL DMSO 继续搅拌 10 min 得到钙钛矿前驱体溶液,备用。

图 2(a) 为原位狭缝涂布测试原理图^[25]。从图 2(b)–(e) 中衍射环的演化可以看出,滴加溶液瞬间 (0 s) SnO_2 电子传输层上沉积的钙钛矿前驱体溶液中无明显钙钛矿衍射信号;风刀干燥时间 10 s 时在高衍射角度出现明显的钙钛矿的衍射半环 (散射矢量 $q \sim 2.0 \text{ \AA}^{-1}$),表明这段时间内就已经开始出现由前驱体溶液中钙钛矿中间相向钙钛矿薄膜黑相的转变;涂布风干时间增加至 30, 60 s 时,钙钛矿的特征衍射斑环出现且强度明显增加 ($q \sim 1.0 \text{ \AA}^{-1}$),表明钙钛矿出现明显结晶成核,最终形成明显的钙钛矿相^[33]。从图 2(f)–(i) 中衍射斑点的演化可以看出,溶液狭缝挤出瞬间 (0 s) CQDs- SnO_2 电子传输层上沉积的钙钛矿前驱体溶液与未掺杂样品无明显差别,这表明电子传输层界

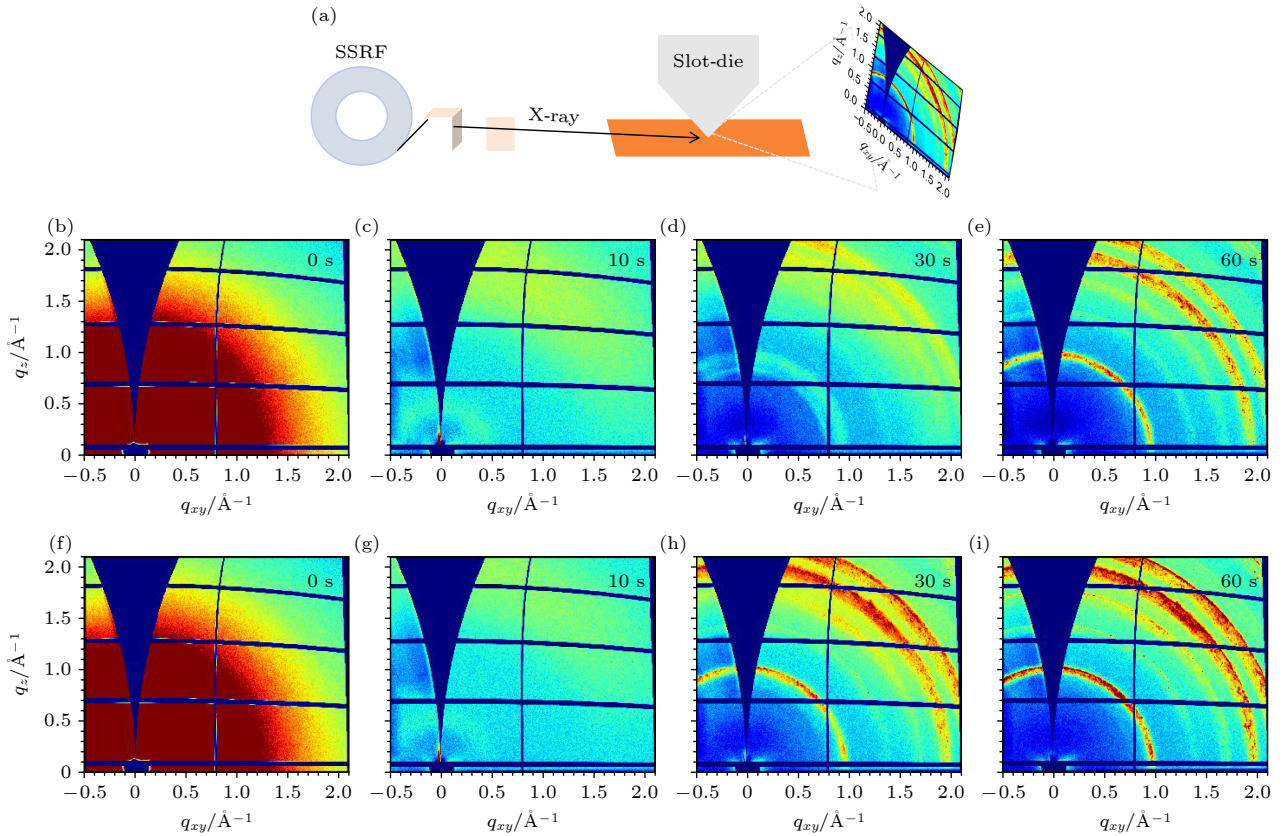


图 2 (a) 原位涂布和同步辐射观测示意图; (b)–(e) 沉积在 SnO_2 电子传输层上的 3D 钙钛矿涂布 60 s 过程中 0, 10, 30, 60 s 四个时间点的原位 GIWAXS 图; (f)–(i) 沉积在 CQDs- SnO_2 电子传输层上 3D 钙钛矿旋涂 60 s 过程中 0, 10, 30, 60 s 四个时间点的原位 GIWAXS 图

Fig. 2. (a) *In situ* slot-die coating synchrotron radiation observation. (b)–(e) *In situ* GIWAXS patterns of 3D perovskite thin films deposited on SnO_2 electron transport layer (ETL) during the slot-die coating process from 0 to 60 s: (b) 0 s; (c) 10 s; (d) 30 s; (e) 60 s. (f)–(i) *In situ* GIWAXS patterns of 3D perovskite thin films deposited on CQDs- SnO_2 ETL during the slot-die coating process from 0 to 60 s: (f) 0 s; (g) 10 s; (h) 30 s; (i) 60 s.

面变化并未直接明显改变溶液中前驱体团簇的结晶性; 增加涂布风干时间至 30 s 时, CQDs- SnO_2 电子传输层上沉积的钙钛矿结晶信号明显强于前者, 表明这段时间内电子传输层界面变化明显改变薄膜最初的结晶状态, 出现了结晶度明显高于参考样品的钙钛矿薄膜; 随着涂布风干时间增加至 60 s 时, CQDs- SnO_2 电子传输层上的钙钛矿衍射环 ($q \sim 1.0, 2.0 \text{ \AA}^{-1}$) 强度明显强于 SnO_2 电子传输层上的钙钛矿衍射环和强度分布, 进一步证实 CQDs 掺杂对 ETL 界面的改善, 可有助于已形成结晶度高和取向性好的 3D 钙钛矿晶体薄膜^[27].

进一步地, 狭缝涂布制备大面积钙钛矿薄膜的形貌结构、表面平整度、晶粒尺寸、晶粒分布以及分布均匀性对大面积钙钛矿器件性能和重复性极其重要. 因此, 基于同步辐射 GISAXS 原位实时研究狭缝涂布制备大面积钙钛矿薄膜形貌结构、表面平整度、晶粒尺寸、晶粒分布等性能参数在可控条

件下狭缝涂布成膜的演变过程, 有助于揭示溶液方法印刷大面积钙钛矿形貌演变机理和均匀性调控机制. 如图 3 所示, 通过原位同步辐射 GISAXS 原位观察了沉积在 SnO_2 电子传输层有无碳基量子点 (CQDs) 掺杂情况下的三维 (three dimensional, 3D) 钙钛矿狭缝涂布成膜过程中钙钛矿形貌结构、表面平整度、晶粒尺寸、晶粒分布等的演化. 从图 3(a)–(h) 中钙钛矿由前驱体溶液到薄膜的小角散射光斑的演化可以看出, 滴加溶液瞬间 (0 s) SnO_2 电子传输层上沉积的钙钛矿前驱体溶液中无明显钙钛矿散射信号; 涂布时间 10 s 时出现明显的钙钛矿的散射斑 ($q \sim 0.075, 0.120, 0.165 \text{ \AA}^{-1}$), 表明这段时间内就已经开始出现由无序前驱体溶液相向结晶的钙钛矿聚集体相转变; 旋涂时间增加至 30, 60 s 时, 钙钛矿的散射斑的强度 ($q \sim 0.075, 0.120, 0.165 \text{ \AA}^{-1}$) 逐渐显著增大, 表明钙钛矿晶粒逐渐长大, 且晶粒堆叠逐渐有无序向有序转变^[19,31].

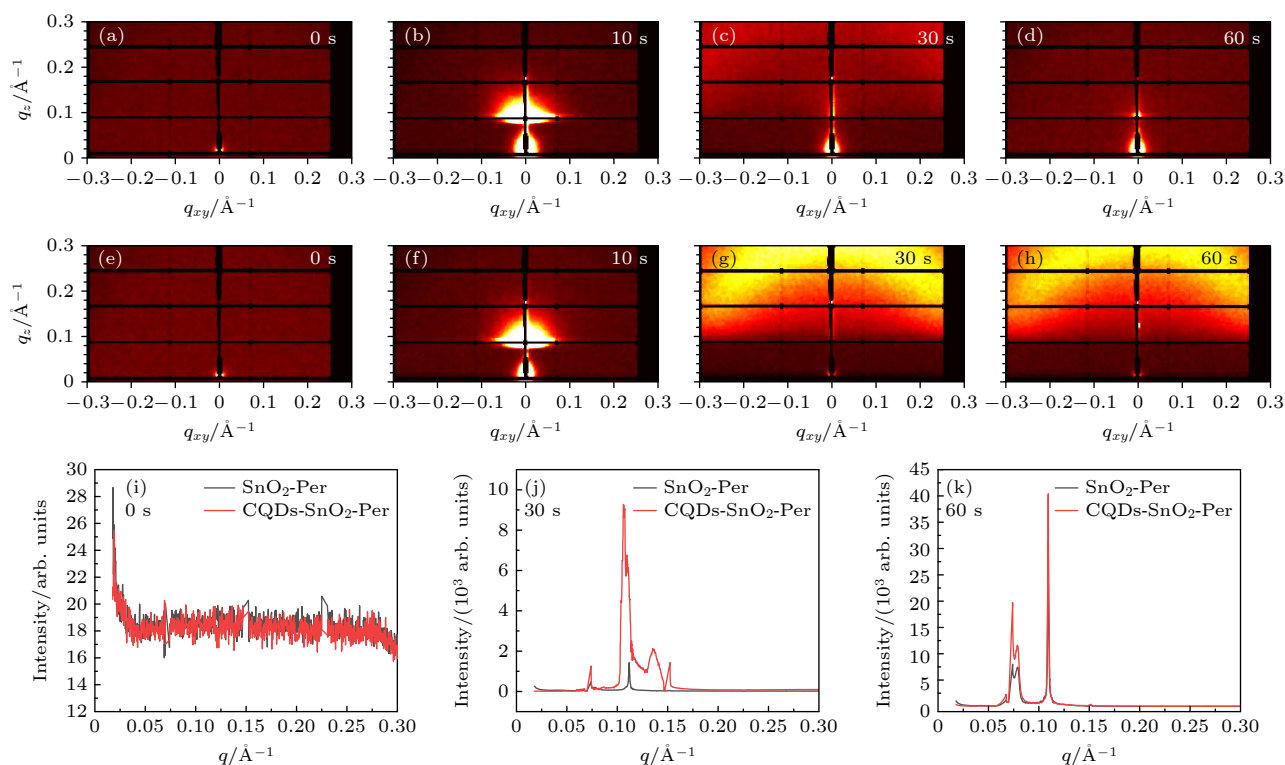


图3 (a)–(d) 沉积在 SnO_2 电子传输层上的 3D 钙钛矿涂布 60 s 过程中 0, 10, 30, 60 s 四个时间点的原位 GISAXS 图; (e)–(h) 沉积在 CQDs- SnO_2 电子传输层上 3D 钙钛矿涂布 60 s 过程中 0, 10, 30, 60 s 四个时间点的原位 GISAXS 图; (i)–(k) 钙钛矿涂布 60 s 过程中 0, 30, 60 s 三个时间点的 GISAXS 一维积分数据

Fig. 3. (a)–(d) *In situ* GISAXS patterns of 3D perovskite thin films deposited on SnO_2 ETL during the slot-die coating process from 0 to 60 s: (a) 0 s; (b) 10 s; (c) 30 s; (d) 60 s. (e)–(h) *In situ* GISAXS patterns of 3D perovskite thin films deposited on CQDs- SnO_2 ETL during the slot-die coating process from 0 to 60 s: (e) 0 s; (f) 10 s; (g) 30 s; (h) 60 s. (i)–(k) 1D integrated GISAXS of 3D perovskite (Per) thin films deposited on CQDs- SnO_2 ETL during the slot-die coating process: (i) 0 s; (j) 30 s; (k) 60 s.

从图 3(i)–(k) 散射积分曲线的演化可以看出, 滴加溶液瞬间 (0 s) CQDs- SnO_2 电子传输层上沉积的钙钛矿前驱体溶液与未掺杂样品无明显差别, 这表明电子传输层界面变化并未直接明显改变溶液中前驱体团簇的结晶性; 增加旋涂时间至 10 s 时, 出现类似于未掺杂样品的钙钛矿衍射斑点, 表明这段时间内电子传输层界面变化未明显改变薄膜最初的结晶状态; 然而, 涂布时间增加至 30, 60 s 时, CQDs- SnO_2 电子传输层上的钙钛矿团簇的散射信号明显强于 SnO_2 电子传输层上沉积的钙钛矿, 这表明 CQDs 的掺入进一步诱导了钙钛矿晶粒的整齐阵列排布, 电子传输层界面变化效抑制了钙钛矿晶粒的随机取向生长^[19,31,32]. 另一个值得关注的是, CQDs- SnO_2 电子传输层上沉积的钙钛矿的 30 s 的一维 GISAXS 曲线显示存在 $q \sim 0.0135 \text{ \AA}^{-1}$ 的明显散射峰, 而 60 s 的一维 GISAXS 曲线则并没有出现这一散射峰, 这表明这一体系中存在较强的散射中间相, 有助于形成高度有序堆积的 3D 钙钛矿晶粒^[19,31,32].

图 4 所示为基于卷对卷全溶液狭缝涂布方法制备的大面积全柔性 3D 钙钛矿薄膜太阳能电池的 I - V 曲线及相应光伏参数, 其中整个器件结构为 PET/ITO/ SnO_2 ETL/3D perovskite (2 MOE)/Spiro/Au^[33]. 从图 4 所示的 I - V 曲线和参数表格可知: SnO_2 电子传输层上制备的大面积柔性电池效率仅为 3.90%, 开路电压 V_{OC} 为 2.51 V, 短路电流 I_{sc} 为 74.682 mA, 输出功率 P_{m} 为 58.460 mW; 而 CQDs- SnO_2 电子传输层上制备的钙钛矿薄膜电池效率高达 5.23%, V_{OC} 为 2.53 V, I_{sc} 增大为 97.705 mA, 输出功率提升到 78.388 mW. 明显的是, 当前器件效率的增大 (5.23%/3.90%) 主要归因于电流的增大 (97.705/74.682), 这表明 CQDs 添加诱导形成更高结晶度的 3D 钙钛矿晶体薄膜, 最终将有效提升狭缝涂布制备的柔性钙钛矿器件的光电流. 这一发现有助于揭示界面工程在狭缝涂布印刷高质量大面积钙钛矿薄膜与大面积光伏器件之间的关联: 衬底诱导生长结晶度高和调控成晶面

沿着面外择优取向良好的 3D 钙钛矿薄膜有利于更好性能钙钛矿薄膜电池制备,从而有助于构建高效率大面积钙钛矿太阳电池组件.然而,器件填充因子 E_{ff} 比较差,主要与本文所述柔性器件中的关键三层薄膜(氧化锡 ETL, Perovskite 活性层, Spiro HTL)均采用溶液狭缝涂布方法涂布制备有关.未来,我们将通过优化狭缝涂布制备工艺、改善电池结构等方法来减小器件电阻,来减小柔性器件电阻,提升柔性钙钛矿电池的光电转换效率^[34].本研究

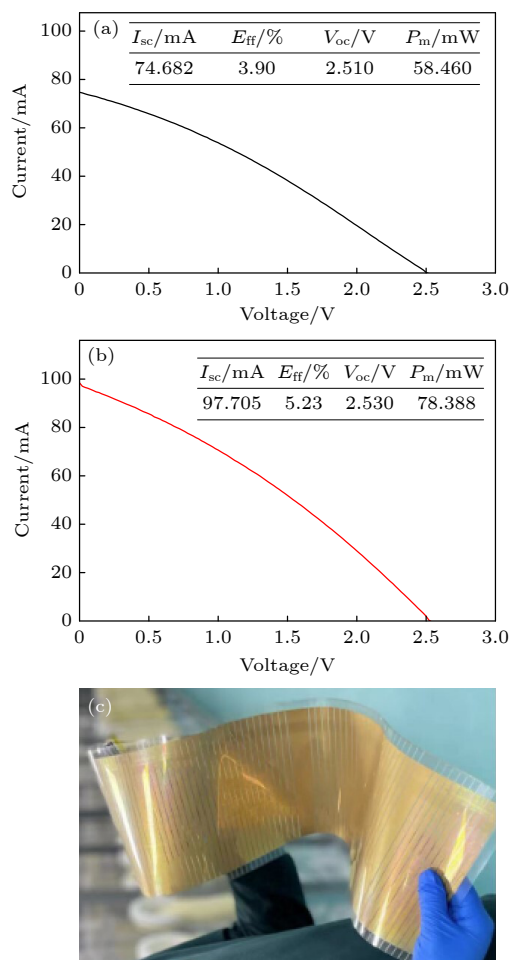


图4 基于卷对卷全溶液狭缝涂布方法制备的全柔性钙钛矿太阳能电池(器件结构为 PET/ITO/SnO₂ ETL/3D perovskite (2MOE)/Spiro/Au) (a) SnO₂ 电子传输层上制备的器件; (b) CQDs-SnO₂ 电子传输层上制备的器件,单个器件有效面积为~15 cm²; (c) 大面积全柔性 3D 钙钛矿太阳能电池

Fig. 4. Fully roll-to-roll (R2R) slot-die printed flexible perovskite solar cells with device structure of PET/ITO/SnO₂ ETL/3D perovskite (2MOE)/Spiro/Au: (a) Prepared on the SnO₂ electron transport layer and (b) prepared on CQDs-SnO₂ electron transport layer, with an effective area of ~15 cm² per unit cell; (c) the printed flexible perovskite solar cells with device structure of PET/ITO/SnO₂ ETL/3D perovskite (2MOE)/Spiro/Au.

究将为狭缝涂布印刷技术制备高性能、大面积钙钛矿光电器件提供坚实有效的理论基础和实践指导.

4 结论与展望

同步辐射原位手套箱装置可实现标准手套箱环境(H₂O, O₂ 含量均达到 1×10⁻⁶ 以下)下远程控制薄膜旋涂、狭缝涂布制备及后续多种样品处理,并结合快速二维探测器,利用 X 射线掠入射衍射和散射方法实时观测有机或钙钛矿薄膜成膜过程中的微结构演变.该装置也可推广到其他溶液法的薄膜制备的原位观测,同时对该装置稍加改造,也可提供变温、湿度调控及模拟光源光照等功能,也可以用于光照下器件稳定性的研究,这将有助于解决光电薄膜生长中微结构原位实时观测这一难题.同步辐射原位涂布 GIWAXS 成膜实验,清晰揭示了生长界面诱导的三维钙钛矿结晶动力学过程,即 SnO₂ 电子传输层界面的改善,有助于诱导钙钛矿晶粒由随机取向生长转变为高度有序的垂直取向生长,同时有效抑制了钙钛矿中间相生长;同步辐射原位狭缝涂布 GISAXS 成膜实验,揭示了生长界面在大面积涂布工艺中的关键作用,SnO₂ 电子传输层界面的改善有助于诱导钙钛矿晶粒由随机取向堆积转变为高度有序的晶粒堆积和结晶度高的 3D 钙钛矿晶体薄膜.因而,基于同步辐射原位手套箱装置可以研究有机或钙钛矿半导体薄膜成膜的微结构演变与器件制备条件和参数的关联,获得控制薄膜生长界面特性和薄膜品质的关键工艺,指导优化制备薄膜的最佳工艺条件.

本工作 GIWAXS/GISAXS 等测试表征工作的完成要感谢来自上海同步辐射光源 BL17B1, BL11B1, BL16B1, BL14B1, BL19U2, BL02U2, BL01B1 等线站工作人员给予的帮助;感谢北京同步辐射光源和合肥光源在实验方面的支持,感谢上海芯春/上海谨珠/上海瀚朝/北京微纳真空科技有限公司在原位装置搭建和相关器件制备方面提供的帮助;感谢复旦大学微电子学院实验平台、上海光源用户辅助实验室、国家蛋白质中心(上海)等的支持和帮助.

参考文献

- [1] Ajay K J, Ashish K, Tsutomu M 2019 *Chem. Rev.* **119** 3036
- [2] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> [2023-11-22]
- [3] Han T H, Tan S, Xue J J, Meng L, Lee J W, Yang Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1803515
- [4] Luo D Y, Su R, Zhang W, Gong Q H, Zhu R 2020 *Nat. Rev.*

Mater. **5** 44

- [5] Snaith H J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3623
- [6] Zhang H, Wang H, Williams S, Xiong D H, Zhang W J, Chueh C C, Chen W, Alex K J 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606608
- [7] Yang Y, Feng S L, Xu W D, Li M, Li L, Zhang X M, Ji G W, Zhang X N, Wang Z K, Xiong Y M, Cao L, Sun B Q, Gao X Y 2017 *ACS Appl. Mater. interfaces* **9** 23141
- [8] Li F C, Yuan J Y, Ling X, Zhang Y, Yang Y G, Cheun S H, Carr H, Gao X F, Ma W L 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706377
- [9] Li H, Zuo C T, Angmo D, Weerasinghe H, Gao M, Yang J L 2022 *Nano-Micro Lett.* **14** 79
- [10] Tan H, Jain A, Voznyy O, Lan X, Arquer F P, Fan J, Quintero-Bermudez R, Yuan M J, Zhang B, Zhao Y C, Fan F J, Li P C, Quan L, Zhao Y B, Lu Z H, Yang Z Y, Hoogland S, Sargent E H 2017 *Science* **355** 722
- [11] Hui W, Yang Y G, Xu Q, Gu H, Feng S L, Su Z H, Zhang M R, Wang J O, Li X D, Fang J F, Xia F, Xia Y D, Chen Y H, Gao X Y, Huang W 2020 *Adv. Mater.* **32** 1906374
- [12] Wang Z K, Gong X, Li M, Hu Y, Wang J M, Ma H, Liao L S 2016 *ACS Nano* **10** 5479
- [13] Feng S L, Yang Y G, Li M, Wang J M, Cheng Z, Li J, Ji G W, Yin G Z, Song F, Wang Z K, Li J, Gao X Y 2016 *ACS appl. Mater. Interfaces* **8** 14503
- [14] Wang Y, Zhang T Y, Kan M, Zhao Y 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 12345
- [15] Yang Y G, Feng S L, Li M, Li F C, Zhang C C, Han Y J, Li L, Yuan J, Cao L, Wang Z K, Sun B Q, Gao X Y 2018 *Nano Energy* **48** 10
- [16] Yang Y, Yang M J, David T M, Yan Y, Miller E M, Zhu K, Beard M C 2017 *Nat. Energy* **2** 16207
- [17] Yang Y G, Feng S L, Li M, Xu W D, Yin G Z, Wang Z K, Sun B Q, Gao X Y 2017 *Sci. Rep.* **7** 46724
- [18] Yang Y G, Yin G Z, Feng S L, Li M, Ji G W, Song F, Wen W, Gao X Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 018401 (in Chinese) [杨迎国, 阴广志, 冯尚蕾, 李萌, 季庚午, 宋飞, 文闻, 高兴宇 2017 物理学报 **66** 018401]
- [19] Kuai L, Li J N, Li Y, Wang Y S, Li P D, Qin Y S, Song T, Yang Y G, Chen Z Y, Gao X Y, Sun B Q 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 8
- [20] Wang Y, Dar M I, Luis K O, Zhang T Y, Kan M, Li Y W, Zhang L J, Wang X T, Yang Y G, Gao X Y, Qi Y B, Michael G, Zhao Y X 2019 *Science* **365** 591
- [21] Yang Y G, Lu H Z, Feng S L, Yang L F, Dong H, Wang J O, Tian C, Li L N, Lu H L, Jeong J, Shaik M Z, Liu Y H, Michael G, Anders H 2021 *Energy Environ. Sci.* **6** 3447
- [22] Xue J J, Wang R, Wang K L, Wang Z K, Yavuz I, Wang Y, Yang Y G, Gao X Y, Huang T Y, Nuryyeva S, Lee J W, Duan Y, Liao L S, Kaner R, Yang Y 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 13948
- [23] Hu Q, Zhao L C, Wu J, Gao K, Luo D Y, Jiang Y F, Zhang Z Y, Zhu C H, Schaible E, Hexemer A, Wang C, Liu Y, Zhang W, Michael G, Liu F, Thomas P R, Zhu R, Gong Q H 2017 *Nat. Commun.* **8** 15688
- [24] Qin M C, Tse K, Lau T, Li Y, Su C, Yang G, Chen J, Zhu J, Jeng U S, Li G, Chen H Z, Lu X H 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901284
- [25] Yang Y G, Yang L, Feng S L 2020 *Mater. Today Adv.* **6** 100068
- [26] Li M, Zuo W W, Yang Y G, Aldamasy M H, Wang Q, Silver H T C, Feng S L, Michael S, Wang Z K, Antonio A 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 1923
- [27] Chan J H, Feng E M, Li H Y, Ding Y, Long C Y, Gao Y J, Yang Y G, Yi C Y, Zheng Z J, Yang J L 2023 *Nano-Micro Lett.* **15** 164
- [28] McMeekin D P, Holzhey P, O Fűrér S, Steven P H, Laura T S, James M B, Suhas M, Seongrok S, Nicholas H, Lu J, Michael B J, Joseph J, Udo B, Henry J S 2023 *Nat. Mater.* **22** 73
- [29] Ye C Z, Yang J, Yao L X, Chen N Y 2001 *Chin. Sci. Bull.* **46** 1951
- [30] Wang C L, Zhang Z L, Zhu Y F, Zhao X F, Song H W, Chen C 2022 *Acta. Phys. Sin.* **71** 166801 (in Chinese) [王成麟, 张左林, 朱云飞, 赵雪帆, 宋宏伟, 陈聪 2022 物理学报 **71** 166801]
- [31] Yan Y J, Yang Y G, Liang M L, Mohamed A, Tönu P, Zheng K B, Liang Z Q 2021 *Nat. Commun.* **12** 6603
- [32] Yu S, Meng J, Pan Q Y, Zhao Q, Tönu P, Yang Y G, Zheng K B, Liang Z Q 2022 *Energy Environ. Sci.* **15** 3321
- [33] Yang Y G, Yang L, Feng S L, Niu Y C, Li X X, Cheng L W, Li L, Qin W, Wang T, Xu Q, Dong H, Lu H Z, Qin T S, Huang W 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2300661
- [34] Li Q, Zheng Y C, Yang S, Hou Y 2023 *Chin. Sci. Bull.* **68** 3

Solution slot-die coating perovskite film crystalline growth observed by *in situ* GIWAXS/GISAXS*

Yang Ying-Guo^{1)2)3)#†} Feng Shang-Lei^{4)5)#} Li Li-Na³⁾⁴⁾⁵⁾

1) (School of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 201433, China)

2) (State Key Laboratory of Photovoltaic Science and Technology, Fudan University, Shanghai 201433, China)

3) (Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF), Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

4) (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

5) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 23 November 2023; revised manuscript received 20 December 2023)

Abstract

Solution method is an important means of fabricating optoelectronic devices. During the thin film sample preparation, organic or inorganic perovskite semiconductor material usually needs to be finished in a glove box. However, most of the traditional experimental characterizations under the air environment, it is hard to reflect the reality of the structure and performance between film and device, therefore it is urgently needed to solve the microstructure evolutions of these semiconductor films based on *in situ* real-time representation technique. In this work, we report a synchrotron-based grazing incidence wide and small-angle scattering (GIWAXS and GISAXS) *in situ* real-time observation technique combined with a mini glove box, thereby realizing the standard glove box environment (H_2O , O_2 content all reached below 1×10^{-6}) under remote control film spin coating or slot-die preparation and various sample post-processing. Meanwhile, this technique can real-time monitor the microstructure and morphology evolution of semiconductor film during fabrication. Based on the *in situ* device and GIWAXS, SnO_2 ETL interface induced perovskite growth crystallization process shows that CQDs additive can result in three-dimensional perovskite, with the random orientation growth changing into highly ordered vertical orientation, meanwhile can effectively restrain the low-dimensional perovskite domain formation, helping to reveal the film microstructure transformation of inner driving force and providing the perovskite device preparation process optimized with experimental and theoretical basis. The conversion efficiency of large-area fully flexible three-dimensional perovskite thin film solar cells prepared by the roll-to-roll total solution slit coating method is increased to 5.23% (the area of a single device is $\sim 15 \text{ cm}^2$). Therefore, using the *in situ* synchrotron-based glove box device, the microstructure evolution and the associated device preparation conditions of perovskite and organic semiconductor thin films can be controlled, and the thin film growth interface characteristics and film quality can be further controlled, which is the key technology to control the optimization process conditions of semiconductor thin films and devices.

Keywords: grazing incidence wide-angle angle scattering, glove box environmental, perovskite film, soft lattice, microstructure evolution

PACS: 32.30.Rj, 61.82.Fk, 61.72.-y, 62.60.+v

DOI: 10.7498/aps.73.20231847

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0403400), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12175298, 12075309), the Talents Staring Foundation of Fudan University, China, and the Shanghai Municipal Commission for Science and Technology, China (Grant No. 20ZR1464100).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: yangyingguo@fudan.edu.cn

溶液法原位大面积制备钙钛矿光电薄膜成膜的同步辐射可视化结晶过程研究

杨迎国 冯尚蕾 李丽娜

Solution slot-die coating perovskite film crystalline growth observed by *in situ* GIWAXS/GISAXS

Yang Ying-Guo Feng Shang-Lei Li Li-Na

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 063201 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231847

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231847>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多步旋涂过程中CsPbBr₃无机钙钛矿成膜机理

Formation mechanism of CsPbBr₃ in multi-step spin-coating process

物理学报. 2022, 71(15): 158101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220171>

全喷墨打印的大面积柔性CH₃NH₃PbI₃钙钛矿太阳能电池

Large area and flexible CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell fabricated by all ink jet printing

物理学报. 2021, 70(20): 208801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210788>

钙钛矿薄膜气相制备的晶粒尺寸优化及高效光伏转换

Optimization of grain size to achieve high-performance perovskite solar cells in vapor deposition

物理学报. 2019, 68(7): 078801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182221>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

纳米成核点辅助结晶对钙钛矿光电探测器性能的影响

Effect of nano-nucleation sites assisted crystallization on performance of perovskite photodetector

物理学报. 2022, 71(17): 178102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220189>

应力下SmNiO₃钙钛矿氧化物薄膜材料的电导与红外光电导

Electrical conductivity and infrared ray photoconductivity for lattice distorted SmNiO₃ perovskite oxide film

物理学报. 2019, 68(2): 026701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181513>