

# 湿度环境下钙钛矿太阳能电池薄膜微结构演化的同步辐射原位实时研究\*

杨迎国<sup>1)†</sup> 阴广志<sup>1)†</sup> 冯尚蕾<sup>1)</sup> 李萌<sup>2)</sup> 季庚午<sup>1)</sup> 宋飞<sup>1)</sup>  
文闻<sup>1)</sup> 高兴宇<sup>1)†</sup>

1) (中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

2) (苏州大学软物质与纳米材料学院, 苏州 215123)

(2016年8月16日收到; 2016年9月17日收到修改稿)

环境湿度对有机-无机杂化钙钛矿薄膜太阳能电池稳定性有着相当重要的影响, 在湿度环境下原位实时观测钙钛矿薄膜微结构的演化有助于揭示湿度导致的器件性能衰减的微观机理. 本文基于上海光源 X 射线衍射站, 建立了一套湿度可调可控的原位 X 射线衍射实验装置用以实时观测湿度环境下钙钛矿薄膜的微结构演化. 在相对湿度为  $60\% \pm 2\%$  的环境中, 采用原位同步辐射掠入射 X 射线衍射发现在钙钛矿薄膜暴露在湿度环境的最初阶段, 其 (110) 衍射峰附近逐渐出现了中间相结构, 应该是来源于部分钙钛矿晶体结构的逐渐分解所形成的钙钛矿多相结构; 同时, 紫外可见吸收光谱实验表明, 经环境湿度处理后的薄膜吸收有所降低, 尤其是在约 770 nm 处吸收台阶发生蓝移, 在一定程度上反映出钙钛矿晶体结构的减少或结晶性变弱; 扫描电子显微镜结果进一步显示, 湿度实验后薄膜形貌的均匀性明显变差, 覆盖率降低、孔洞变大及晶界变明显; 采用环境湿度实验前后的钙钛矿薄膜上制备的太阳能电池  $J-V$  性能测试结果显示, 器件的填充因子和光电转换效率均由于环境湿度处理降低了 30% 以上. 因此, 同步辐射原位实验观测清晰地揭示了器件性能与钙钛矿薄膜形貌以及微结构演化的密切关联, 为理解有机-无机杂化的钙钛矿薄膜的降解微观机理提供了实验依据和指导.

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池, 湿度稳定性, 同步辐射原位实时研究, 微结构演化

**PACS:** 84.60.Jt, 72.40.+w, 77.84.Dy, 88.40.hj

**DOI:** 10.7498/aps.66.018401

## 1 引言

自 20 世纪 50 年代晶体硅太阳能电池问世以来, 越来越多的新型光伏材料得到广泛开发和应用, 比如非晶和多晶硅半导体材料、有机半导体材料及有机-金属复合材料等<sup>[1-3]</sup>. 然而, 这些光伏材料由于存在生产成本低、不易储存或光电转换效率低等一系列问题, 限制了它们的商业化应用和产业化进程<sup>[4,5]</sup>. 令人鼓舞的是, 以有机金属卤化物为原材料的钙钛矿太阳能电池由于其快速

增长的光电转换效率得到了更加广泛的关注. 自 2009 年以来短短几年的时间, 钙钛矿太阳能电池的转换效率已经由起初的 3.8% 增加到了目前的 20% 以上<sup>[6-8]</sup>, 且这一效率仍在不断地被刷新. 因此, 美国《科学》杂志将钙钛矿太阳能电池技术选为 2013 年度十大科技突破之一<sup>[9]</sup>. 钙钛矿太阳能电池之所以受到越来越多的关注<sup>[6-12]</sup>, 主要是由于钙钛矿材料具有十分优异的光电性能, 如理想的光学吸收、较长的载流子传输距离 (一般可以达到 100 nm 以上<sup>[5]</sup>, 甚至可以超过  $1 \mu\text{m}$ <sup>[6]</sup>), 已认证的实验转化效率高达 20% 以上、器件制作工艺简

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11175239, 11605278, 11675252, U1332116)、中国科学院项目 (批准号: XDA02040200) 和上海市科委项目 (批准号: 14DZ2261200) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangyingguo@sinap.ac.cn; yinguangzhi@sinap.ac.cn; gaoxingyu@sinap.ac.cn

单等.

尽管钙钛矿太阳能电池近几年发展迅速,器件效率已经很高,但是由于研究时间尚短,仍存在诸多问题亟待解决,尤其是钙钛矿器件对光、热、水汽等环境因素非常敏感,这大大降低了钙钛矿太阳能电池的工作稳定性,从而限制了钙钛矿太阳能电池的产业化发展.钙钛矿太阳能电池的转换效率和稳定性主要受钙钛矿材料成膜的品质(结晶性、孔隙率等)的影响.目前大多数高效率钙钛矿太阳能电池的制备及测试都需要在氮气手套箱中完成,在空气中测试,器件转换效率短时间内会衰减得很快<sup>[7-9]</sup>,其原因与器件中的钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 和有机材料分别与空气中的活性分子如水和氧气的反应有关,特别是钙钛矿晶体结构遇水易分解、低温易升华所产生的结构降解<sup>[9]</sup>.然而,近期的相关研究表明在器件制备中有适量的水或水蒸气的参与反而更有利于钙钛矿薄膜结晶和提升器件的稳定性及其光伏性能<sup>[5,10]</sup>.例如,2015年Liao等<sup>[10]</sup>在《Adv. Funct. Mater.》上报导了在制备钙钛矿薄膜的前驱体中加入适量的水更有利于提升钙钛矿结构的结晶性和薄膜的稳定性,而且得到的器件效率达16%以上;Zhou等<sup>[5]</sup>发表在《Science》上的论文也有类似报道:制备钙钛矿薄膜时环境相对湿度控制在30%左右,其太阳能电池表现出更好的光伏性能和稳定性,器件效率高达19%以上.当前,关于水汽等环境因素与钙钛矿材料和器件的相互作用机理并不明确,同时钙钛矿材料的降解机理也不明确,一方面限制了器件制备工艺的优化进程以及器件制备的可重复性,另一方面,不利于发展有针对性的措施来从根本上提高器件的稳定性.因此,目前急需深入开展钙钛矿太阳能电池薄膜结构与周围环境因素(光、热、湿度等)的相互作用机理研究,而实现原位实时观测器件工作中薄膜的结构稳定性和器件性能衰减与周围环境因素(光、热、湿度等)的相互作用机理,将有助于实现全面动态地观测器件的降解机理,理论和应用方面均意义重大.2014年,Huang等<sup>[11]</sup>在《Nature Materials》上报导了通过光学显微镜原位实时观测到钙钛矿太阳能电池工作中薄膜的形貌变化,间接证明了离子移动引起钙钛矿太阳能电池可转换的光伏效应,但是离子迁移的种类以及迁移对整体材料的微观结构影响尚未深入研究,而且常规实验表征手段也很难解决这一问题.

令人鼓舞的是,基于同步辐射的表征技术日益成为材料科学研究的强有力的工具.第三代同步辐射光源具有通量高、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<sup>[12-15]</sup>.实践表明,同步辐射X射线衍射散射技术在空间结构和薄膜形貌表征方面具有其他表征手段无法比拟的优势.同步辐射掠入射X射线衍射(GIXRD)和X射线小角散射(GISAXS)结合二维探测器MarCCD可以快速无损伤地收集到样品的二维衍射结构信息和微观形貌散射信息,全面实时探测样品的微结构、孔径大小和分布、薄膜覆盖率、纳米形貌等信息.当前,同步辐射技术已广泛应用于有机太阳能电池领域<sup>[12,13]</sup>,在钙钛矿太阳能电池的钙钛矿薄膜制备和热退火处理过程中的同步辐射原位X射线衍射观测方面已有初步报道<sup>[14-16]</sup>.把同步辐射原位实时观测技术应用于钙钛矿太阳能电池研究中,有助于全方位地动态认识样品制备中的优化策略产生的最终效应,有助于揭示器件工作中薄膜结构和形貌转变的内在机理与驱动力.2015年,Miyadera等<sup>[16]</sup>在《Nano Letter》上报导了钙钛矿薄膜两步旋涂法制备中的钙钛矿结构形成的微观反应动力学过程,采用同步辐射X射线结合快速的二维探测器详细观测了自从碘甲烷溶液( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ )滴加到碘化铅( $\text{PbI}_2$ )薄膜后最初100 s的旋膜过程中钙钛矿前驱体向钙钛矿结构转变的微观反应动力学过程;Kelly等<sup>[17]</sup>在《ACS Nano》上报导了钙钛矿薄膜在特定湿度环境中的降解反应动力学过程,通过联合采用紫外可见吸收谱和同步辐射掠入射X射线原位观测实验发现,钙钛矿薄膜在最初的水解过程中表现出钙钛矿晶体中 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体的集聚引起的结构降解机理等.

相对于转换效率的快速提升,器件稳定性无疑是钙钛矿太阳能电池研究中必须迫切解决的关键问题之一,更是其产业化面临的瓶颈问题.要解决稳定性问题,需要揭示器件在服役过程中效率降低的微观机理,即器件工作中太阳能材料(钙钛矿、有机传输层材料及界面)微结构和形貌演化的内在驱动力和物理机理.目前相关研究表明,钙钛矿太阳能电池的环境稳定性降低与薄膜的形貌恶化和钙钛矿结构的降解密切相关,同时很多研究工作也表明当器件衰减一定时间后,薄膜中会出现越来越明显的碘化铅结构相,且薄膜中最初形成的钙钛矿

结构也变得越来越微弱, 这些因素被归结为导致钙钛矿太阳能电池各性能参数大幅下降的主要原因<sup>[10,11,17-25]</sup>, 但钙钛矿薄膜形貌和结构是如何受环境因素(光、热、湿度等)影响进而影响器件性能的降低, 目前却知之甚少。

因此, 本文基于上海同步辐射光源 X 射线衍射平台搭建了原位观测装置, 结合光热水汽老化箱加速老化技术, 针对钙钛矿太阳能电池薄膜环境湿度稳定性这一关键问题进行系统的同步辐射衍射研究, 在特定湿度条件下发现了钙钛矿薄膜微结构的最初阶段的演变规律, 首次发现钙钛矿(110)衍射峰附近出现了中间相结构, 有助于揭示钙钛矿薄膜湿度稳定性降低的相关微观机理, 为开发效率较高且对环境稳定的钙钛矿太阳能电池提供一定的实验指导和理论基础。

## 2 实验

### 2.1 钙钛矿薄膜的制备与处理

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  是参考文献<sup>[4]</sup>的方法合成。氯化铅( $\text{PbI}_2$ , 99.9%)和DMF(99.9%)试剂均购自Sigma公司。钙钛矿前驱体溶液配制:  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 $\text{PbI}_2$ 按照摩尔比例为3:1的比例称量, 溶于适量的DMF溶剂, 配成浓度分别为380 mg/mL和215 mg/mL的溶液, 并置于手套箱中75 °C的环境中搅拌6 h以上备用。钙钛矿薄膜制备<sup>[26,27]</sup>: 采用一步旋涂法制备钙钛矿薄膜, 转速为3000 r/min, 旋涂时间为40 s, 制备的薄膜厚度约为300 nm。钙钛矿薄膜预处理<sup>[21,22]</sup>: 将旋涂好的钙钛矿薄膜在手套箱中晾置10 min, 然后放置在加热板上进行退火处理, 其退火方式为: 从50 °C开始, 以10 °C/min的升温速率加热薄膜至100 °C, 然后在100 °C下保温1 h, 待薄膜颜色逐渐变为黑色, 取下薄膜样品放置在常温的加热板上冷却备用。

### 2.2 结构与性能表征

用扫描电子显微镜(SEM)(Quanta 200FEG, FEI Co.)测量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 膜原位湿度处理前后的表面形貌变化情况。钙钛矿膜的紫外可见吸收光谱采用紫外可见分光光度计(PerkinElmer Lambda 750)测量获得。钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压特性曲线是在太阳光模拟器(Newport, Class AAA solar simulator, 94023 A-U)照射下采

用Keithley 2400数字源表测试完成<sup>[24]</sup>。钙钛矿薄膜在空气中很不稳定, 受空气中 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{O}_2$ 的影响容易降解, 为了尽量减少空气对薄膜的影响, 样品全部在手套箱中制备, 之后放入石英盒中密封进行紫外可见吸收谱测试, 保证测试环境的相对湿度小于20%, 以确保所得结果的可靠性。

### 2.3 同步辐射 X 射线原位环境湿度实验

同步辐射 X 射线原位实验是在上海同步辐射装置衍射线站BL14B1上完成的<sup>[26-29]</sup>。BL14B1为弯铁束线, 储存环的能量为3.5 GeV, 实验时使用的 X 射线的波长 $\lambda = 0.124$  nm。一维面外 GIXRD 信号使用 NaI 点探测器收集, 测试步长为0.02°, 采集时间0.5 s, 测量范围为1°—41°, 掠入射角为0.4°。二维 GIXRD 则采用 MarCCD 面探测器收集二维衍射图, 掠入射角度为0.4°, 曝光时间为20 s。为了消除波长的影响, GIXRD 图谱的坐标采用衍射矢量 $\mathbf{q}$  ( $\mathbf{q} = 4\pi \sin \theta / \lambda$ )。为实现湿度可控可调并进行同步辐射原位实时观测, 我们搭建了图1所示

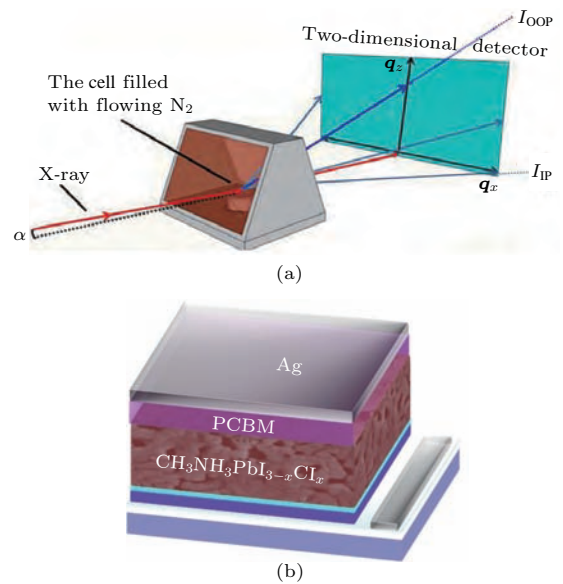


图1 (网刊彩色) (a) 环境湿度可控可调的同步辐射原位 X 射线衍射实验装置; (b) 制备的太阳能光伏器件结构: ITO/PEDOT : PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /PCBM/Bphen/Ag

Fig. 1. (color online) (a) The GIXRD experimental setup, where  $\alpha$ ,  $I_{\text{OOP}}$ ,  $I_{\text{IP}}$ , is the beam incident angle, the intensity of scattering beam along the out-of-plane (OOP) and in-plane (IP) directions, respectively. The samples are in a sealed cell with stable nitrogen environmental; (b) schematic of the perovskite solar cells with the structure ITO/PEDOT: PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /PC70BM/Bphen/Ag.



的环境湿度可控可调的同步辐射原位 X 射线衍射实验装置, 该装置同时通有一路干燥的氮气和一路通过水溶液的潮湿氮气, 通过分别调控两路气体流量来实现控制钙钛矿薄膜所处环境的相对湿度 (湿度传感器测量范围为 1%—98%, 精度为 0.1%), 同步辐射 X 射线通过该装置的入射窗掠入射到钙钛矿薄膜样品, 二维 GIXRD 图谱通过出射窗被二维探测器 MarCCD 所采集, 可以原位实时观测薄膜在设定的湿度环境下微结构的演化. 本文实验中的钙钛矿薄膜所处的环境相对湿度为  $60\% \pm 2\%$ , 同步辐射测试时间为 2 h 以上, 采集二维 GIXRD 谱个数约为 200 张. 在同步辐射测试前, 为了尽量减少空气对薄膜的影响, 样品在手套箱中装入图 1(a) 所示的原位装置, 然后密封快速转移至同步辐射 X 射线衍射仪上进行实验.

## 2.4 器件制备

分别在环境湿度原位实验处理前后的钙钛矿薄膜表面依次旋涂 PCBM 的氯苯溶液和 Bphen 的水溶液, 然后待薄膜晾干后, 蒸镀 100 nm 的 Ag 电极 [26,27]. 如图 1(b) 所示, 制备的器件结构 [26,27] 为 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /PCBM/Bphen/Ag.

## 3 实验结果与讨论

图 2 是钙钛矿薄膜处于相对湿度为 60% 的环境中 2 h 前后的 SEM 形貌图. 图 2(a) 显示钙钛矿晶体连接在一起, 形成较好的网络覆盖, 其覆盖率很高, 晶体间的孔洞比较小且表面比较平整; 而经过 2 h 的湿度实验后, 如图 2(b) 所示, 薄膜表面形貌出现明显的恶化, 薄膜的表面覆盖率明显变差, 晶粒比较分散并且之间的孔洞明显变大, 粗糙度也增加 [17,19,20]. 这表明, 钙钛矿薄膜经过 2 h 的环境湿度实验后开始出现新的晶界和晶界深度进一步增加, 晶体结构受到了一定的破坏, 缺陷明显增加 [17–20]. 这一发现与 Kelly 等 [17] 报道的结果基本符合, 即钙钛矿薄膜在降解过程中晶界数目增加和晶界深度进一步变大, 表现出大粒径、六角形平板等岛状或树枝状形貌, 形成了较为复杂的电荷传输层与钙钛矿活性层界面. 下面, 钙钛矿晶体降解方式和相关机理将结合紫外可见吸收光谱和同步辐射 X 射线衍射原位实时观测进一步进行探索.

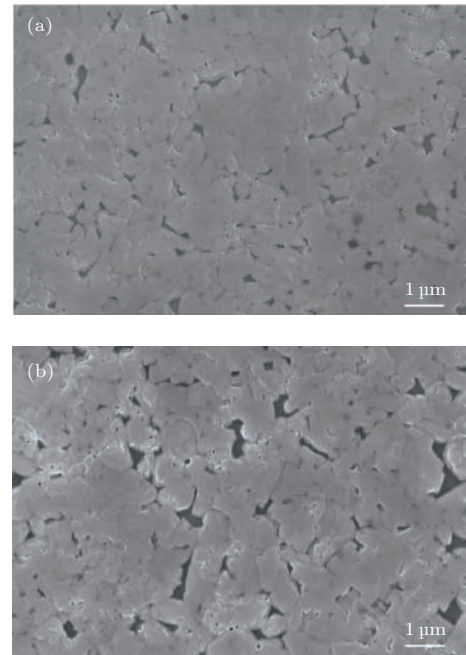


图 2 钙钛矿太阳能电池薄膜的表面形貌图 (标尺为  $1 \mu\text{m}$ ) (a) 环境湿度实验前; (b) 环境湿度实验后  
Fig. 2. SEM images of perovskite films on PEDOT:PSS before and after environmental humidity test in (a) and (b), respectively (the scale is  $1 \mu\text{m}$ ).

图 3 是钙钛矿薄膜经相对湿度为 60% 的环境湿度实验前后的紫外可见吸收光谱, 其形状与文献报道一致, 在 480 nm 和 780 nm 处出现的两个肩峰表明薄膜的带隙约为 1.50 eV; 而对比图中的黑色和红色曲线, 可以看出在短波范围 (360—560 nm) 和长波范围 (740—780 nm) 钙钛矿薄膜的吸收强度发生较为一定的变化. 与环境湿度处理前相比, 经

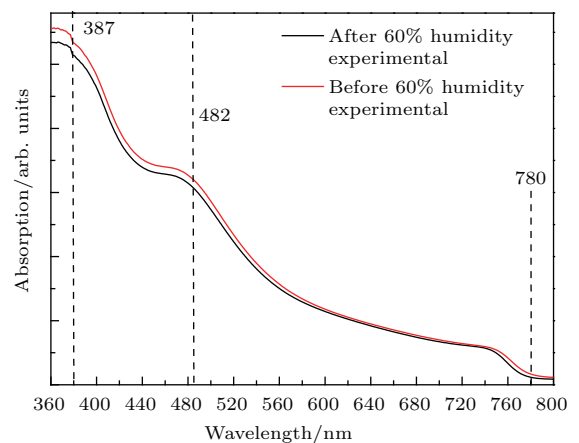


图 3 (网刊彩色) 环境湿度实验前后钙钛矿太阳能电池薄膜的紫外可见吸收光谱  
Fig. 3. (color online) UV-Vis absorption spectra of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}$  perovskites films on ITO/PEDOT:PSS before and after environmental humidity test.

环境湿度处理后薄膜吸收峰发生了少量降低, 尤其是在约 770 nm 处发生的吸收台阶蓝移, 在一定程度上反映出钙钛矿晶体结构的减少或结晶性的变弱 [17-22]. 这与之前的 SEM 观测到的湿度实验前后薄膜形貌变化的结果基本一致, 可能是由于钙钛矿薄膜在环境湿度实验过程中钙钛矿晶体中  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体的畸变或集聚引起的钙钛矿结构降解所致 [17-22], 这表明在湿度实验中钙钛矿晶体的结构很可能发生一些变化, 即可能出现结晶性降低

和晶面取向变差等.

图 4 (a) 为环境湿度实验开始前采集的钙钛矿薄膜二维衍射图谱, 这时样品尚未暴露在湿度环境, 而图 4 (e) 和图 4 (f) 所示为环境湿度实验过程中几个时间点 (分别为实验开始后的 0, 18, 36, 54, 72 min 时) 的钙钛矿薄膜二维衍射图谱, 需要指明的是在进行环境湿度实验前需要一定时间对样品室湿度调节至 60% 相对湿度, 所以实验过程中 0 min 这一时间点的钙钛矿薄膜已经在湿度环境暴

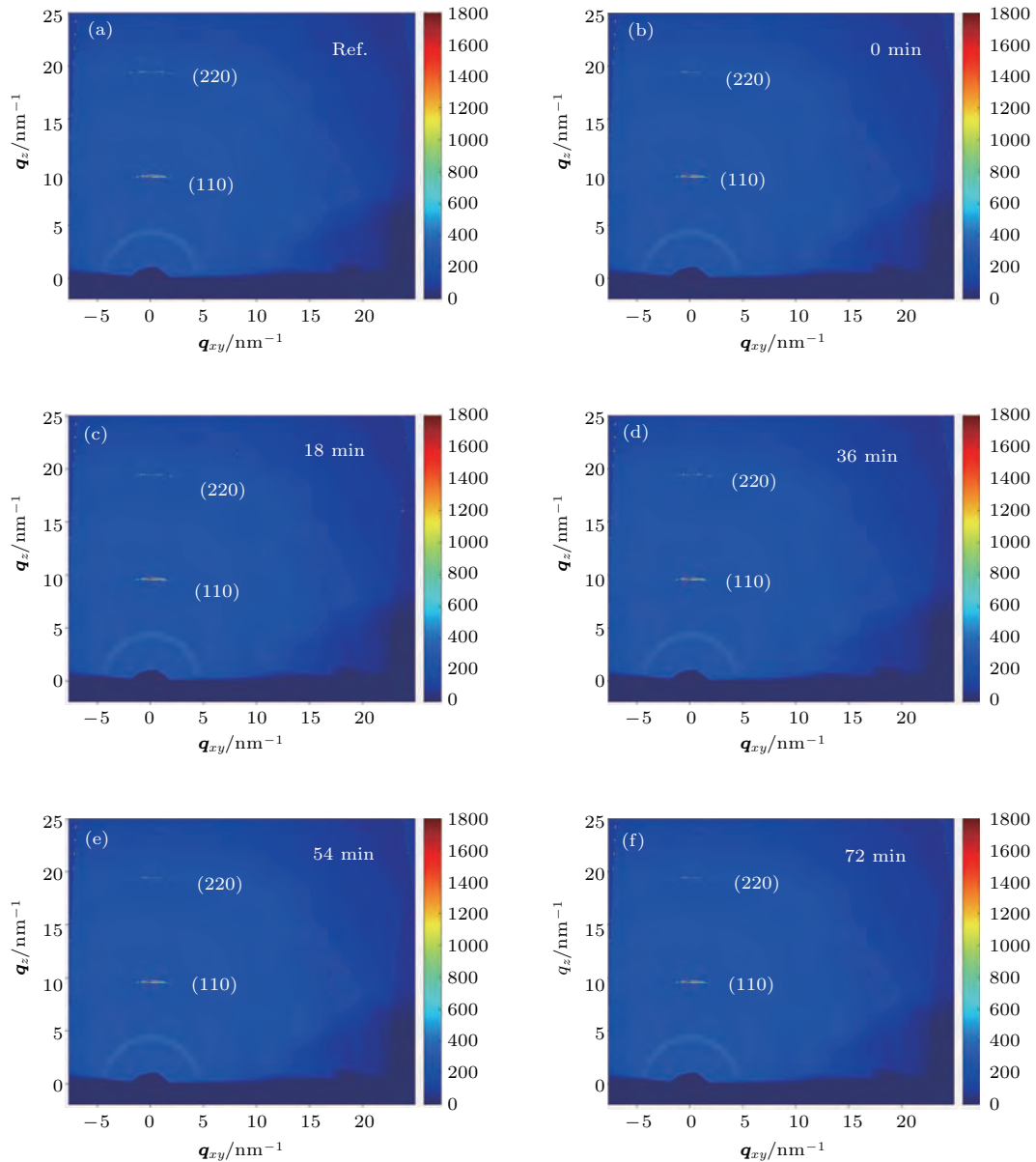


图 4 (网刊彩色) (a)—(f) 所示为环境湿度实验开始前 (Ref) 及 60% 相对湿度实验过程中 0, 18, 36, 54, 72 min 时薄膜的二维衍射信号 (进行 60% 相对湿度实验前对样品室湿度进行了调节, 所以实验前与 60% 相对湿度实验过程中 0 min 是不同的阶段)

Fig. 4. (color online) 2D-GIXRD profile of a perovskite film (a) before environmental humidity test, (b) after environmental humidity test at 60% for 0 min, (c) after environmental humidity test at 60% for 18 min, (d) after environmental humidity test at 60% for 36 min, (e) after environmental humidity test at 60% for 54 min and (f) after environmental humidity test at 60% for 72 min.

露了一段时间. 图 4(a), 图 4(e) 和图 4(f) 所示的钙钛矿薄膜的二维衍射图均较为类似, 图中离圆心最近的衍射环为原位装置上的开普敦膜入射窗的衍射信号, 而其他比较明显且衍射峰取向集中在面外方向的衍射斑点来至钙钛矿薄膜, 这些衍射斑点表明薄膜中的钙钛矿晶体主要以单晶的形式存在 [4,26-28]. 图 5(a) 为图 4(a)–(f) 所对应的一维衍射谱: 衍射强度随  $q$  的分布 (相同  $q$  对方位角进行积分), 在衍射矢量  $q = 10, 20, 22.1 \text{ nm}^{-1}$  处的三个衍射峰分别对应钙钛矿晶体的 (110), (220), (310) 晶面, 这表明所形成的钙钛矿晶体为四方相结

构 [4,5,7,26-28]; 值得指出的是随着钙钛矿薄膜与水汽的相互作用时间的增加, 二维衍射图以及一维衍射谱中在  $q = 10 \text{ nm}^{-1}$  处并未出现碘化铅的 (001) 衍射峰, 这表明实验过程中钙钛矿晶体由于我们实验时间较短并未开始降解为碘化铅 [15-17,21,22], 这与图 3 中紫外可见吸收光谱测试中钙钛矿薄膜仍保持较好的吸收特性的结果相一致. 同时, 图 5(a) 显示出的钙钛矿 (110), (220), (310) 衍射峰强度随着湿度实验时间增加逐渐降低也与薄膜吸收强度的降低基本符合, 反映薄膜结晶性的有所降低 [15-17,26-28].

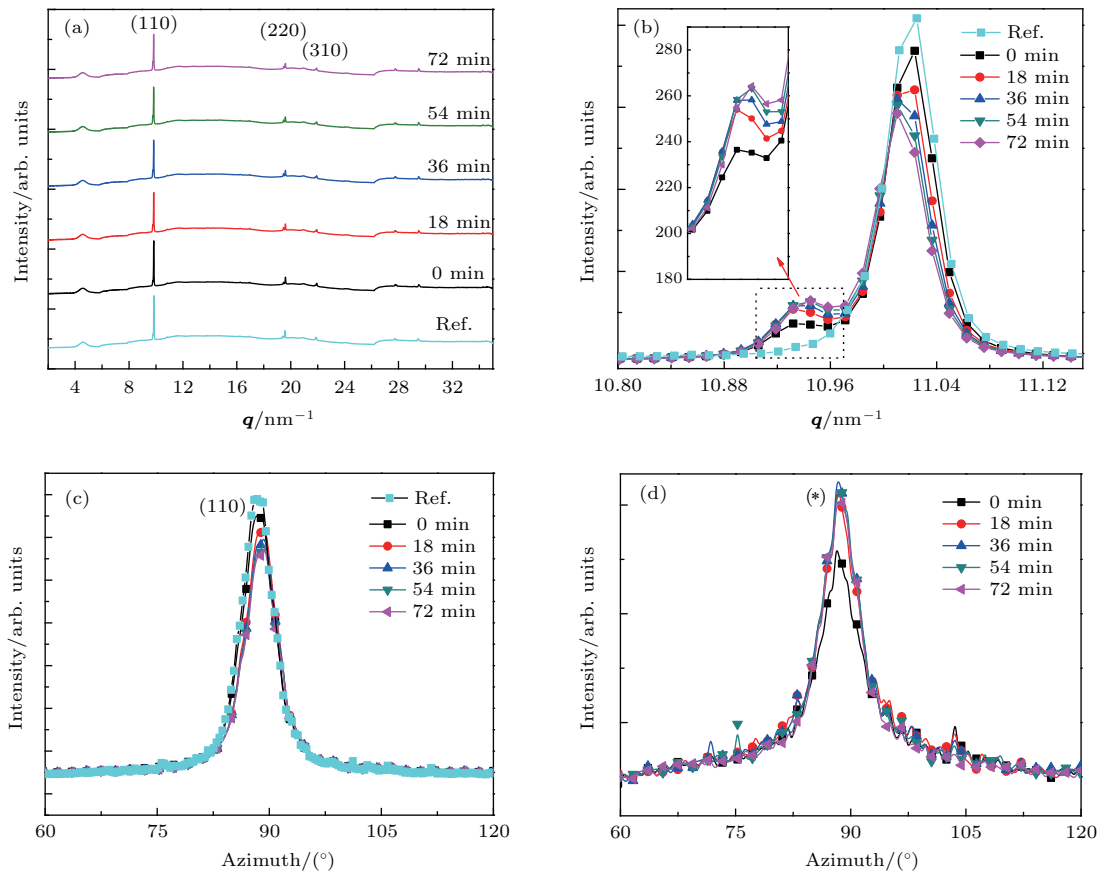


图 5 (网刊彩色) 环境湿度实验过程中的钙钛矿晶体结构和取向演化情况 (a) 二维衍射图 4(a)–(f) 所对应的一维衍射谱; (b) (110) 衍射峰附近的一维衍射谱, 内插图为 (\*) 衍射峰的放大图; (c) 不同时间点钙钛矿薄膜 (110) 衍射峰随方位角的分布变化; (d) 不同时间点钙钛矿薄膜中间相结构衍射峰 (\*) 随方位角的分布变化

Fig. 5. (color online) (a) Azimuthally integrated intensity profiles determined at these times, the dotted line at  $q \approx 9, 10, \text{ and } 11 \text{ nm}^{-1}$  denote the signature diffraction peaks for the  $\text{PbI}_2$ , perovskite, and crystalline precursor structures, respectively; (b) the azimuthally integrated intensity plots of the GIXRD patterns from the perovskites (110); their corresponding radially integrated intensity plots along the ring at  $q \approx 10 \text{ nm}^{-1}$  (from Fig. 4(a)–(f)) corresponding to the (110) plane of the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite in (c) and along the ring at  $q \approx 9.97 \text{ nm}^{-1}$  (from Fig. 4(b)–(f)) corresponding to the (\*) plane in (d), respectively.

为了更清楚地观察钙钛矿晶体在环境湿度实验过程中出现的结构变化, 图 5(b) 所示的一维衍射谱聚焦在 (110) 衍射峰附近. 从 5(b) 即可发现随

着湿度实验的进行, 初始的单一钙钛矿晶体 (110) 衍射峰附近  $q = 9.97 \text{ nm}^{-1}$  处逐渐出现明显的伴峰 (\*), 且从内插图可以明显看出随着时间的增加, 钙



钛矿伴峰强度逐渐增加,同时原来的钙钛矿(110)衍射峰强度逐渐变弱.这反映了钙钛矿薄膜与水汽的相互作用致使晶体的对称性降低,晶格间应力发生明显变化,导致完全降解出现 $\text{PbI}_2$ 之前产生了新的中间相结构,其来源于原有的钙钛矿晶体结构的初步降解<sup>[15-17,19]</sup>,这也与前面SEM形貌反映出的钙钛矿晶粒变化基本一致,由于钙钛矿材料与水汽的相互作用,引起部分钙钛矿晶体中的 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体的畸变<sup>[15-17]</sup>,从而导致钙钛矿晶面间距变大,出现多相结构.这一发现与Lidzey等<sup>[19]</sup>在退火处理时观测到的GIXRD实验结果基本一致,即这些具有不同晶格常数的衍射峰的出现表明薄膜中存在多相钙钛矿结构.值得进一步关注的是:伴峰(\*)的衍射峰位置,与文献<sup>[15-17]</sup>80%和98%相对湿度实验下观测的钙钛矿完全降解前 $\text{PbI}_2$ ,MAI和残余DMF分子构成的三元体系的衍射峰的位置不同,也与Berger等<sup>[18]</sup>报道的80%相对湿度环境下观测到越来越强的钙钛矿水合物 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰的位置不同,这说明60%相对湿度环境下观测到了钙钛矿结构随湿度演化的新的降解方式,即钙钛矿结构在60%湿度环境作用下初步分解为多相结构,因此本文研究将更进一步完善不同环境湿度引起的钙钛矿结构的降解方式和相关降解机理.从图5(b)也可看出,两个衍射峰刚开始(0,18,36 min)强度变化比较快,而后衍射峰强度变化的幅度越来越慢,这表明薄膜结构越来越趋于稳定.图5(b)的结果首次揭示了钙钛矿结构在湿度环境下完全降解之前会先形成一个中间相结构,对理解钙钛矿降解微观机理具有重要的指导意义.为了进一步研究钙钛矿晶面以及这个中间相结构晶面取向在环境湿度下随时间的演变,图5(c)和图5(d)分别展示了环境湿度实验过程中不同时间点的钙钛矿薄膜(110)以及中间相结构衍射环随方位角的分布变化,可以看出,随着湿度实验时间的延长,钙钛矿(110)衍射峰的强度逐渐降低但衍射峰的半高宽几乎未有变化,这主要表明钙钛矿薄膜的晶体结构随着湿度实验的进行逐渐减少,一部分钙钛矿结构逐步转换为强度逐渐增加的中间相结构,同时钙钛矿结晶性也有一定变弱,但剩余钙钛矿结构晶面的面外择优取向并未受到破坏,并且图5(d)表面中间相结构也有与原钙钛矿结构晶面相同的面外择优取向.综上所述,这些发现将结合Feng等<sup>[26]</sup>和Wang等<sup>[27]</sup>报道的实验结

果,钙钛矿结晶性变化将会明显影响载流子在钙钛矿薄膜内部的快速转移和输运.因此,可以推测前面讨论的SEM薄膜形貌的变化必然与钙钛矿的这些结构特点的变化密切相关,钙钛矿结构的转变以及结晶性的降低必然会引起薄膜表面覆盖率、晶界间的孔洞大小和数目的变化,这些演化将会引起钙钛太阳能电池性能的降低<sup>[15-17,25]</sup>,将会通过下面的器件制备和光电转换性能测试得到进一步证实.

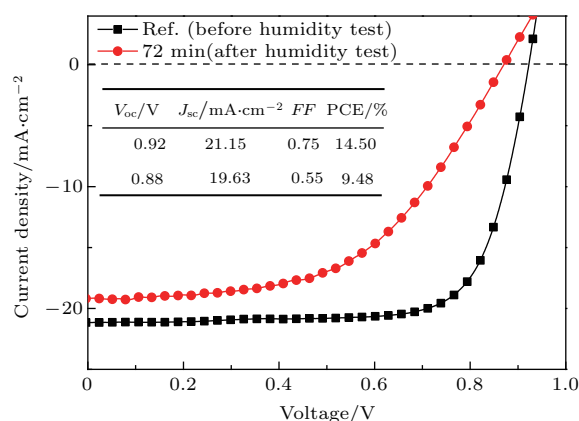


图6 环境湿度实验前后的钙钛矿太阳能电池性能的变化对比

Fig. 6. The  $J$ - $V$  characteristics of the champion PSC before and after environmental humidity test at 60%.

图6所示为环境湿度实验前后的钙钛矿薄膜上按前面实验部分所述步骤制备的太阳能电池的 $J$ - $V$ 曲线及相关光伏参数,未经湿度实验处理前的钙钛矿薄膜电池效率高达到14.50%,开路电压( $V_{oc}$ )为0.92 V,短路电流密度( $J_{sc}$ )为21.15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,填充因子( $FF$ )为0.75,而使用经湿度实验处理后的钙钛矿薄膜制备的电池效率仅为9.48%, $V_{oc}$ 降为0.88 V, $J_{sc}$ 减至19.63  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , $FF$ 显著下降为0.55.经过湿度实验后,部分钙钛矿结构转变为中间相结构,造成钙钛矿结构减少和结晶性的降低,这是器件性能下降的主要原因.同时,钙钛矿薄膜形貌的变差也导致空穴传输层和电子传输层的直接接触,造成器件开路电压降低<sup>[15-17,25]</sup>,钙钛矿薄膜形貌的均匀性降低也会引起薄膜散射和透光问题显著增加.因此,中间相结构的产生显然会大大降低太阳能器件的效率,也导致晶格排列有序性和薄膜均匀性的降低和缺陷增加,将不利于载流子长距离的传输而造成大量载流子复合,从而导致短路电流密度的降低及填充因子的大幅减小<sup>[15-17,20]</sup>,以至于器件光电转换效率下降了30%以上.这充分体现了钙钛矿薄膜在湿度下结构的变

化对器件的性能有决定性的作用, 如何避免这种钙钛矿晶体结构的转变将是提高钙钛矿太阳能器件稳定性的关键。

## 4 结 论

本文基于上海光源 X 射线衍射站, 设计搭建了湿度可调控的原位 X 射线衍射实验装置, 原位实时研究了钙钛矿薄膜在相对湿度为  $60\% \pm 2\%$  的环境下微观结构的最初阶段演化情况。在原位测试中, 我们发现钙钛矿晶体的特征衍射峰 (110) 的峰强度随着湿度实验的进行逐渐降低, 同时在 (110) 衍射峰左侧出现了一个越来越强的中间相结构峰, 可能由于晶体中  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体的畸变或集聚导致薄膜中产生了钙钛矿多相结构, 这表明钙钛矿晶体与水汽发生了一定的反应, 导致钙钛矿晶体结构的减少和结晶性降低并出现了新的结晶产物; 紫外可见吸收谱实验表明, 经环境湿度处理后薄膜吸收峰有所降低, 尤其是在大约 770 nm 处发生的吸收台阶的变化, 在一定程度上反映出钙钛矿晶体结构的减少或结晶性的变弱; SEM 结果显示, 湿度实验后薄膜覆盖率降低、孔洞变大及晶界比较明显;  $J-V$  性能测试结果显示器件的填充因子和光电转换效率在环境湿度实验后均降低了 30% 以上, 从而揭示了器件性能与钙钛矿薄膜形貌和微结构演化密切相关, 而发现的中间相结构对研究钙钛矿在湿度环境下的微观降解机理进而指导解决器件稳定性差的问题具有较大的意义。

本工作 GIXRD 实验在上海同步辐射装置 BL14B1 衍射光束线站完成, 感谢线站工作人员给予的帮助。

## 参考文献

- [1] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K 2013 *Nature* **499** 316
- [2] Kim H S, Im S H, Park N G 2014 *J. Phys. Chem. C* **11** 5615
- [3] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M 2013 *Science* **342** 344
- [4] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, Goriely A, Snaith H J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [5] Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song T, Duan H S 2014 *Science* **345** 542
- [6] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Grätzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295

- [7] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Il Seol S 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [8] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [9] Niu G, Li W, Meng F 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 705
- [10] Gong X, Li M, Shi X B, Ma H, Wang Z K, Liao L S 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 6671
- [11] Xiao Z, Dong Q, Bi C, Shao Y, Yuan Y, Huang J 2014 *Adv. Mater.* **26** 6503
- [12] Toolan D T, Howse J R 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 603
- [13] Chou K W, Yan B, Li R, Li E Q, Zhao K, Anjum D H 2013 *Adv. Mater.* **25** 1923
- [14] Saliba M, Tan K W, Sai H, Moore D T, Scott T, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17171
- [15] Tan K W, Moore D T, Saliba M, Sai H, Estroff L A, Hanrath T 2014 *ACS Nano* **8** 4730
- [16] Miyadera T, Shibata Y, Koganezawa T, Murakami T N, Sugita T, Tanigaki N, Chikamatsu M 2015 *Nano Lett.* **15** 5630
- [17] Yang J, Braden D S, Liu D, Kelly T L 2015 *ACS Nano* **9** 1955
- [18] Li D, Simon A B, Victor W B, Ilka M H, Julian M, Alexander K, Lu H, Wolfgang T, Markus M, Hans-Jürgen B, Stefan A L W, Rüdiger B 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 6363
- [19] Barrows A T, Lilliu S, Pearson A J 2016 *Adv. Funct. Mater.* DOI: 10.1002/adfm.201601309
- [20] Wang D, Zhu H M, Zhou Z M, Wang Z W, Lü S L, Feng S P, Cui G L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038403 (in Chinese) [王栋, 朱慧敏, 周忠敏, 王在伟, 吕思刘, 涂淑平, 崔光磊 2015 物理学报 **64** 038403]
- [21] Yang X D, Chen H, Bi E B, Han L Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038404 (in Chinese) [杨旭东, 陈汉, 毕恩兵, 韩礼元 2015 物理学报 **64** 038404]
- [22] Shi J J, Wei H Y, Zhu L F, Xu X, Xu Y Z, Lü S T, Wu H J, Luo Y H, Li D M, Meng Q B 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038402 (in Chinese) [石将建, 卫会云, 朱立峰, 许信, 徐余颀, 吕松涛, 吴会觉, 罗艳红, 李冬梅, 孟庆波 2015 物理学报 **64** 038402]
- [23] Lee D Y, Na S I, Kim S S 2016 *Nanoscale* **8** 1513
- [24] Hu L, Shao G, Jiang T, Li D, Lü X, Wang H, Liu X, Song H, Tang J, Liu H 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 25113
- [25] You J, Yang Y M, Hong Z, Song T B, Meng L, Liu Y, Jiang C, Zhou H, Chang W H, Li G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 183902
- [26] Feng S L, Yang Y G, Li M, Wang J M, Cheng Z D, Ji G W, Li J H, Yin G Z, Song F, Wang Z K, Li J Y, Gao X Y 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 14503
- [27] Wang Z K, Li M, Yang Y G, Ma H, Gao X Y, Liao L S 2016 *Adv. Mater.* **28** 6695
- [28] Wu Z, Bai S, Xiang J, Yuan Z, Yang Y, Cui W, Gao X, Jin Y, Liu Z, Sun B 2014 *Nanoscale* **6** 10505
- [29] Yang Y G, Feng S L, Li M, Wu Z W, Fang X, Wang F, Geng D P, Yang T Y, Li X L, Sun B Q, Gao X Y 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 24430



# An *in-situ* real time study of the perovskite film micro-structural evolution in a humid environment by using synchrotron based characterization technique\*

Yang Ying-Guo<sup>1)†</sup> Yin Guang-Zhi<sup>1)†</sup> Feng Shang-Lei<sup>1)</sup> Li Meng<sup>2)</sup> Ji Geng-Wu<sup>1)</sup>  
Song Fei<sup>1)</sup> Wen Wen<sup>1)</sup> Gao Xing-Yu<sup>1)†</sup>

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

2) (Jiangsu Key Laboratory for Carbon-Based Functional Materials and Devices, Institute of Functional Nano and Soft Materials (FUNSOM), Soochow University, Suzhou 215123, China)

( Received 16 August 2016; revised manuscript received 17 September 2016 )

## Abstract

Humid environment plays a vital role in affecting the performance stability of the organic metal halide perovskite solar cells. Therefore, *in situ* monitoring the micro-structural evolution of perovskite film in real time will help to reveal the micro-mechanism for the device performance decay induced by humidity. A device providing a controllable humid environment has been set up at X-ray diffraction beamline of Shanghai Synchrotron Radiation Facility, which is used to monitor *in situ* the perovskite film micro-structural evolution in real time in a humid environment by using grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD). After a perovskite film is exposed to the environment with a relative humidity of  $60\% \pm 2\%$ , a new component emerges near the perovskite (110) diffraction peak in the early stage of the exposure, which is observed for the first time. This new component is attributed to the perovskite intermediate phase structure transformed from the gradual degradation of the perovskite crystalline. Meanwhile, UV-Vis absorption measurements show that humidity causes the absorption of the film to decrease slightly with the blue shift of the absorption edge at  $\sim 770$  nm, which indicates a reduced amount of perovskite crystalline or a decrease of perovskite crystallinity. Scan electron microscope further demonstrates that the film after the humid exposure presents a worse morphology with a lower coverage, bigger pores, and larger voids between crystalline than the pristine film. The current-voltage ( $J$ - $V$ ) measurements of the solar cells fabricated on the perovskite films before and after the humid exposure show that both the filling factor and the power conversion efficiency decrease by over 30% due to the humidity. The present work demonstrates that the close relationship between the device performance and the perovskite film microstructure as well as their morphologies can be studied very well by *in-situ* synchrotron based characterization technique. The present study could lay a good foundation for the understanding of the degradation mechanism for the organic metal halide perovskites.

**Keywords:** perovskite solar cells, humidity stability, *in-situ* synchrotron-based graze incidence X-ray diffraction, microstructure evolution

**PACS:** 84.60.Jt, 72.40.+w, 77.84.Dy, 88.40.hj

**DOI:** 10.7498/aps.66.018401

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11175239, 11605278, 11675252, U1332116), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDA02040200), One Hundred Talents Project of the Chinese Academy of Sciences, and the Grant Research from the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 14DZ2261200).

† Corresponding author. E-mail: [yangyingguo@sinap.ac.cn](mailto:yangyingguo@sinap.ac.cn); [yinguangzhi@sinap.ac.cn](mailto:yinguangzhi@sinap.ac.cn); [gaoxingyu@sinap.ac.cn](mailto:gaoxingyu@sinap.ac.cn)