

# High-Quality $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ Perovskite Thin Films Prepared by a Two-Step Evaporation Route

Xiaowei Li<sup>1</sup>, Yanling Liu<sup>2</sup>, K. P. Homewood<sup>2</sup>, Zhongbing Huang<sup>1</sup>, Yun Gao<sup>2\*</sup>, Binglong Lei<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan Hubei

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Email: [gaoyun@hubu.edu.cn](mailto:gaoyun@hubu.edu.cn), [jerrylei1037@yahoo.com](mailto:jerrylei1037@yahoo.com)

Received: Jan. 4<sup>th</sup>, 2019; accepted: Jan. 24<sup>th</sup>, 2019; published: Jan. 31<sup>st</sup>, 2019

## Abstract

The  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (MBI) perovskite belongs to the hexagonal crystal system and it has inclination to crystallize along the *c* axis. Therefore it is usually difficult to get uniform films. Herein we adopted a two-step evaporation method and successfully obtained fully-covered enhanced MBI films without any pinholes. However, poor repeatability is encountered and sometimes films still encompass some flaked hexagonal crystals. Accordingly, further modification by chlorine doping was adopted, which has proved to be able to fundamentally inhibit the preferential *c*-axis growth and hence makes the MBI films prepared with much improved smoothness, large and uniform grains, and also with high repeatability.

## Keywords

Films, Bismuth Perovskite, Evaporation, Chlorine, Doping

# 两步蒸镀法制备高质量 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 钙钛矿薄膜

李晓伟<sup>1</sup>, 刘艳领<sup>2</sup>, K. P. Homewood<sup>2</sup>, 黄忠兵<sup>1</sup>, 高云<sup>2\*</sup>, 雷丙龙<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>湖北大学, 物理与电子科学学院, 湖北 武汉

<sup>2</sup>湖北大学, 材料科学与工程学院, 湖北 武汉

Email: [gaoyun@hubu.edu.cn](mailto:gaoyun@hubu.edu.cn), [jerrylei1037@yahoo.com](mailto:jerrylei1037@yahoo.com)

收稿日期: 2019年1月4日; 录用日期: 2019年1月24日; 发布日期: 2019年1月31日

\*通讯作者。

文章引用: 李晓伟, 刘艳领, K. P. Homewood, 黄忠兵, 高云, 雷丙龙. 两步蒸镀法制备高质量 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 钙钛矿薄膜[J]. 材料科学, 2019, 9(2): 115-126. DOI: [10.12677/ms.2019.92015](https://doi.org/10.12677/ms.2019.92015)

## 摘要

( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) $_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (MBI)钙钛矿属于六方晶系,在薄膜制备时,晶体颗粒具有 $c$ 轴优先生长的特性,因而很难获得平整均一的高质量薄膜。在前期研究的基础上,我们通过两步蒸镀法得到了致密无针孔的薄膜。该薄膜的可重复性不够理想,有时仍有一定量的六方片状晶粒出现,显著降低了薄膜的质量。在此基础上,我们通过引入氯元素,从根本上抑制了MBI薄膜的 $c$ 轴优先生长,制备出具有良好重复性、光滑平整且晶粒尺寸较大的高质量MBI薄膜。

## 关键词

薄膜, 铋基钙钛矿, 蒸镀, 氯, 掺杂

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

钙钛矿太阳能电池作为第三代高效电池的代表,因具有工艺简单、成本低廉和高转换效率等特点,迅速成为能源和材料领域的研究热点。2009年, Miyasaka 等人首次将  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  应用于染料敏化太阳能电池,制备了光电转换效率为 3.8% 的光伏器件[1],掀起了有机-无机杂化钙钛矿型光伏器件的研究热潮。2012年, Grätzel 和 Park 等人使用固态有机空穴传输材料 Spiro-OMeTAD 替代液态电解质,第一次制备出全固态  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  结构太阳能电池[2]。2013年, Liu 等人首次使用两步蒸镀法对吸光层进行氯掺杂,制备了  $\text{TiO}_2$  基电子传输层的钙钛矿太阳能电池,光电转换效率突破了 15% [3]。近年来铅基钙钛矿太阳能电池效率已经超过 20% [4] [5] [6]。从光电转换效率上看,该类钙钛矿电池完全可媲美传统晶硅太阳能电池,但它也有着固有的缺陷: 1) 核心层为有机-无机杂化材料,水热稳定性差,容易分解从而严重影响器件的使用寿命; 2) 目前转换效率最高、工艺最成熟的钙钛矿光伏器件均含有有毒元素铅,限制了推广应用。鉴于以上两点不足,迫切需要寻求低毒且稳定的核心材料来替换  $\text{MAPbI}_3$ 。新型的 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) $_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (MBI)钙钛矿材料具有更好的稳定性且无铅的特点,因而受到研究者的关注。如何制备高质量 MBI 钙钛矿薄膜,目前仍然是一大难点,无法照搬那些应用于铅基薄膜的高效方法。

2016年, Singh 与 Miyasaka 等人采用一步旋涂法制备了以 MBI 为吸光层的光伏器件,效率为 0.2%,为解决传统的铅基钙钛矿光伏器件的稳定性与毒性问题提供了新的研究方向[7]。随着对 MBI 的深入研究,后续研究采用了不同的方法制备 MBI 吸光层[8]-[13]。Ran 等人采用一步蒸镀一步旋涂法得到了开路电压为 0.8 V,效率最高为 0.39% 的光伏器件[8]。Zhang 等人通过旋涂法,系统地研究了致密  $\text{TiO}_2$  和介孔  $\text{TiO}_2$  对薄膜生长和器件性能的影响。结果显示,相对于致密  $\text{TiO}_2$  结构器件,介孔  $\text{TiO}_2$  器件可获得更高的光电转换效率,最高达到了 0.42% [9]。此外,两步蒸镀法能够得到平整光滑、晶粒尺寸相对均一的薄膜,因而将 MBI 电池的效率进一步提升至 1.64% [10]。MBI 晶体属于六方晶系,具有远远快于  $\text{MAPbI}_3$  的结晶特性,并且优先沿  $c$  轴生长,因此获得的 MBI 薄膜通常充满了六方形片状或者六棱柱状晶体,薄膜的高低起伏达到数百纳米甚至到几个微米,薄膜质量难以提升。

在前期研究的基础之上,我们系统地开展了高质量 MBI 薄膜的探究工作,采用两步蒸镀法,并辅助

氯掺杂的方法,制备了高质量的 MBI 薄膜。以扫描电子显微镜(SEM)与 X 射线衍射仪(XRD),对薄膜的形貌与晶体结构进行了详细表征。结果表明,两步蒸镀法能得到致密的 MBI 薄膜,并且有着良好的覆盖性,但重复性难以保证,时而还是会出现六方片状、棱柱状晶粒。在 XRD 上显示出(002)、(004)、(006)晶面等特征晶面优先生长的薄膜,一般都会出现上述情形,这与前人研究结果有相近之处[11]。通过氯掺杂,薄膜的 *c* 轴优先生长得到了有效抑制,从而制备出颗粒均匀、表面平整的高质量 MBI 薄膜,从根本上提升了薄膜的可重复性。

## 2. 实验方案

在前期探索阶段制备 MBI 薄膜时,我们借鉴了多种铅基钙钛矿薄膜的制备方法[3] [4] [5] [14],但是六方晶系 MBI 和立方晶系 MAPbI<sub>3</sub> 生长方式差距较大。MBI 晶体极易在 *c* 轴优先生长,因此,制备 MAPbI<sub>3</sub> 的诸多方法都无法在制备 MBI 薄膜时有良好的表现。经过前期实验对比分析,我们最终采用两步蒸镀法制备 MBI 薄膜。

两步法制备 MBI 薄膜时,第一步先在基底上制备 BiI<sub>3</sub> 薄膜,第二步使制备好的 BiI<sub>3</sub> 薄膜与 MAI 反应,并生成 MBI 薄膜。根据前后两步薄膜制备方式的不同,可以分为两步溶液法或者两步蒸镀法。本实验采用的两步蒸镀法,首先高真空热蒸制备 BiI<sub>3</sub> 薄膜,然后低真空蒸镀 MAI 粉末,使其与 BiI<sub>3</sub> 薄膜反应以生成 MBI 薄膜。

实验时,超净间的温度控制为 23℃~26℃,湿度控制在 25%~40%。仪器型号,药品规格和实验方案分别见表 1,表 2 和图 1。表 1 列出了实验过程中,以及样品表征测试时所使用的仪器及其型号。表 2 给出了实验所需的主要原料以及各原料的纯度和来源。有机-无机杂化的钙钛矿对水热敏感,在制备时,溶剂多为无水级或者分析纯。器件性能易受杂质影响,原料纯度越高越好。图 1 为列出了先旋后蒸镀、先旋涂后浸泡、先蒸镀后溶液、两步蒸镀法四种不同的两步法流程图。我们以下面的方法制备了 MBI 薄膜:

1) 一步法,以二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂,按照 BiI<sub>3</sub>:MAI = 2:3 摩尔比配成 1 M 前驱体溶液,然后以 3000 rpm/30 s 旋涂于基底上,旋涂结束后将样品转移到热台上,在 150℃条件下退火 15 分钟,即可得到 MBI 薄膜。

2) 两步蒸镀法,第一步用真空蒸镀仪在基底上沉积一层厚度约 200 nm 的 BiI<sub>3</sub> 薄膜,第二步在 180℃的真空干燥箱中,与 MAI 粉末气相接触反应 2 h,以形成 MBI 薄膜。

3) 先旋涂后浸泡法,第一步通过前驱体旋涂退火的方式得到 BiI<sub>3</sub> 薄膜。以 DMF 作为溶剂,配制浓度为 0.68 M 的 BiI<sub>3</sub> 前驱体溶液,以 3000 rpm/30 s 旋涂于基底上,然后转移到热台以 90℃退火 30 分钟,制备了 BiI<sub>3</sub> 薄膜。第二步,将制备的 BiI<sub>3</sub> 薄膜浸泡在事先配好的浓度为 15 mg/ml 的 MAI 异丙醇溶液中,反应 15 分钟。结束后在 150℃条件下退火 15 分钟,得到 MBI 薄膜。

4) 先蒸镀后浸泡或者先旋涂后蒸镀,则是根据两步蒸镀或者旋涂浸泡法前后两步交叉组合来实现 MBI 薄膜的制备。

本研究中,前期实验主要采用了前三者,后期高质量薄膜的制备主要以两步蒸镀法为主。

**Table 1.** Instruments and models used in the experiment

**表 1.** 实验所用仪器及型号

仪器名称	型号	生产厂家
旋涂仪	Easy Coater 6	江阴市佳图科技有限公司
超声波清洗机	KQ-800KED	昆山市超声仪器有限公司
电子天平	AUY120	日本岛津仪器有限公司

Continued

恒温加热台	78HW-1	杭州仪表电机有限公司
鼓风干燥箱	DZF-6000	上海益恒实验仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海益恒实验仪器有限公司
电阻蒸发镀膜仪	ZHD	北京泰科诺科技有限公司
紫外臭氧处理箱	自制	自制
场发射扫描电镜	JSM7100F	JEOL 日本电子
XRD	D8 Advance	德国布鲁克
UV-vis-NIR	UV-3200	日本岛津仪器有限公司

Table 2. Drugs and specifications used in the experiment

表 2. 实验所用药品及规格

原料	化学式	纯度	生产厂家
乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	电子级	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
浓盐酸	HCl	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
超纯水	H <sub>2</sub> O	超纯	艾科浦超纯水
丙酮	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
二甲基甲酰胺	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	无水级	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
钛酸异丙脂	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
碘化铋	BiI <sub>3</sub>	99.999%	Alfa Aesar
碘化甲氨	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> I	99%	辽宁营口优选光电科技有限公司
氯化甲氨	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Cl	99%	西安宝莱特光电科技有限公司
异丙醇	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
导电玻璃	FTO		辽宁营口优选光电科技有限公司

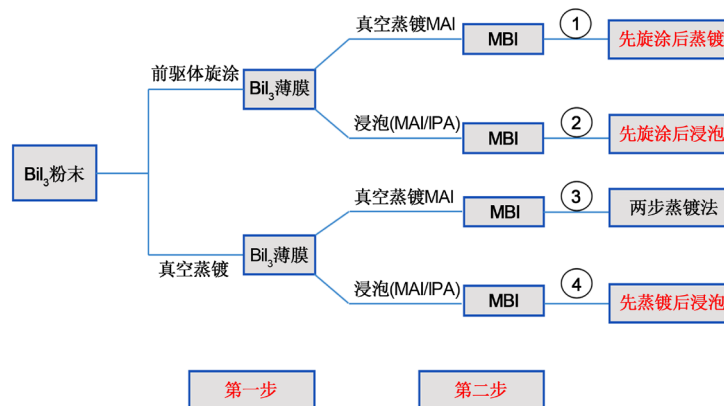


Figure 1. Four main types of two-step routes for MBI films

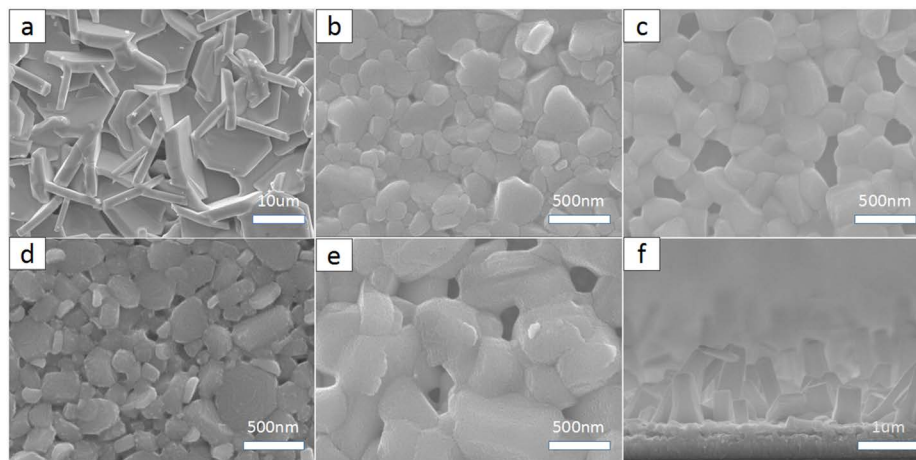
图 1. 四种不同类型的两步法制备 MBI 薄膜

### 3. 实验结果及讨论

#### 3.1. 初期实验结果

图 2 显示了不同方案制备的 MBI 薄膜的 SEM。其中图 2(a)为一步溶液法旋涂制备的 MBI 薄膜，晶粒呈现六方片状特征，大小为 10 μm 左右，并且杂乱耸立，表面不平整。这种 MBI 薄膜在前人的

研究中也经常出现[7]。该类薄膜的起伏较大,无法用于各层只有几十到几百纳米的多层三明治结构电池。图 2(b)为两步蒸镀法得到的 MBI 薄膜,可以清楚的观察到薄膜实现了对基底的完全覆盖,相对平整,但晶粒大小不均一,尺寸较小(在 200 nm 左右),薄膜稍有起伏。图 2(c)为先旋涂后浸泡法制备的薄膜,薄膜晶粒饱满圆润,尺寸相对均一,晶界明显。但薄膜缺点也很明显,薄膜无法完全覆盖基底。此方法制备的薄膜用于钙钛矿电池器件,会造成电子传输层跟空穴传输层贯穿接触,导致载流子复合严重,电流密度急剧下降。图 2(d)为先蒸镀后浸泡法获得的 MBI 薄膜,由蒸镀法制备的第一层  $\text{BiI}_3$  薄膜极为致密,所以很难与 MAI 完全反应。短时间的浸泡使  $\text{BiI}_3$  无法完全转化,  $\text{BiI}_3$  因有剩余而使 MBI 薄膜呈现一定的黑色;长时间浸泡虽然会使  $\text{BiI}_3$  完全转化为橙红色的 MBI,但也会使形成的 MBI 薄膜脱落。所以,使用此种方法较难制备理想的 MBI 薄膜。图 2(e)为先旋涂后蒸镀法制备的 MBI 薄膜,晶粒未能完全铺满基底,且有许多孔洞出现。该薄膜的形貌特征与先旋涂后浸泡法得到的图 2(c)薄膜相似,主要原因在于无高效溶剂完全溶解  $\text{BiI}_3$  粉末,更兼  $\text{BiI}_3$  的结晶速度极快,因此制备的  $\text{BiI}_3$  薄膜往往有较多的空隙,这一现象在前人的研究中也经常出现[15][16]。图 2(f)为以两步蒸镀法制备且过量生长的 MBI 薄膜的截面图,薄膜的晶体呈现杂乱生长,晶粒呈现六方形片状和六棱柱形,高度约在  $0.5\ \mu\text{m}\sim 2\ \mu\text{m}$ 。



**Figure 2.** SEM image of MBI thin films prepared by different methods: (a) One-step spin-coating; (b) Two-step evaporation; (c) The first step spin coating and the second step soak; (d) The first step evaporation and the second step soak; (e) The first step spin coating and the second step evaporation; (f) Films with over-growth crystals by two-step evaporation

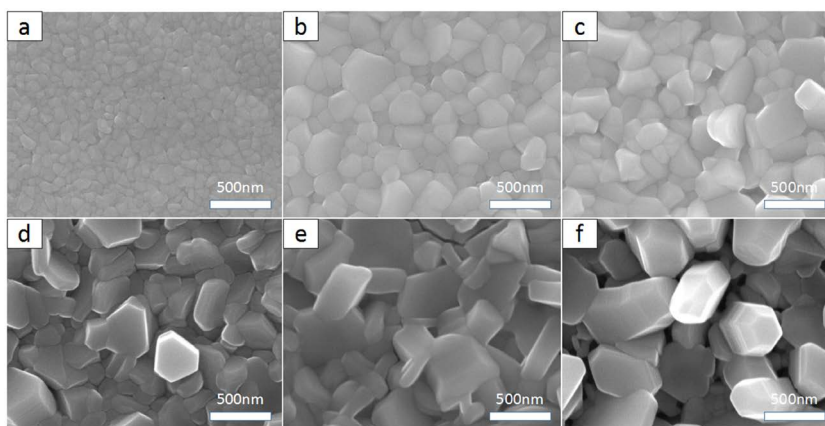
图 2. 不同方法制备的 MBI 薄膜的 SEM: (a) 一步旋涂; (b) 两步蒸镀; (c) 先旋涂后浸泡; (d) 先蒸镀后浸泡; (e) 先旋涂后蒸镀; (f) 两步蒸镀过量生长薄膜

由以上研究可以发现,两步蒸镀法能够得到全覆盖、致密且平整的薄膜,但是晶粒尺寸相对较小并且大小不均一。在与 MAI 共蒸的过程中,如果反应时间过长,薄膜仍会出现六方形片状和六棱柱形的颗粒。与一步溶液法制备的薄膜相类比,两步蒸镀法获得的晶粒大小约为一步溶液法的 1/10,如图 2(a)和图 2(f)所示。综合而言,两步蒸镀法得到高质量薄膜的最可行方法,所以本研究将重点采用两步蒸镀法制备高质量的 MBI 薄膜。

### 3.2. 两步蒸镀法

前期实验已经证实,通过两步蒸镀法可以制备覆盖完全且相对平整的薄膜,但晶粒的尺寸较小。第二步共蒸 MAI 时,如果反应时间过长,仍会得到六方形片状和六棱柱形貌,因此迫切需要从晶体结构以及生长机理等更深层次的方面,揭示 MBI 的结晶成膜的特性。

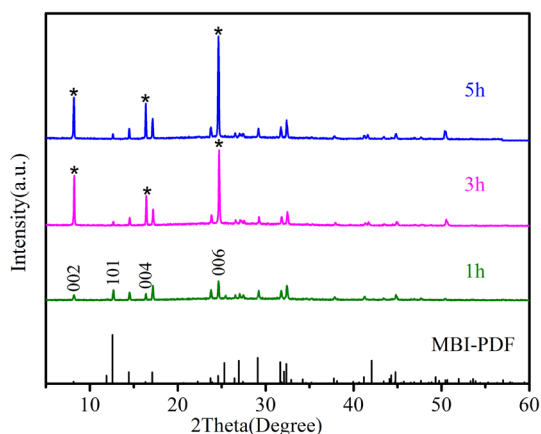




**Figure 3.** SEM images of MBI films prepared with different reaction times: (a)  $\text{BiI}_3$  thin film prepared by vacuum evaporation in the first step; (b-f) MBI thin films formed after reaction for 1 h, 2 h, 3 h, 4 h and 5 h, respectively

**图 3.** 不同反应时间制备的 MBI 薄膜形貌: (a) 为第一步蒸镀得到的  $\text{BiI}_3$  薄膜; (b-f) 分别为反应 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h 后形成的 MBI 薄膜

图 3 为采用两步蒸镀法, 以不同的反应时间制备的 MBI 薄膜。图 3(b)和图 3(c)分别为反应蒸镀 1 h、2 h 制备的 MBI 薄膜, 薄膜完全覆盖基底, 稍有起伏但相对平整。180℃处理温度下, 反应速率快, 所以需要把共蒸时间控制在 1 h~2 h 才能得到较好的薄膜形貌。如果反应时间过长, 增加至 3 h~5 h 时, 则会得到图 3(d~f)所示的 MBI 薄膜, 充满了六方形片状或者六棱柱晶体。结合图 4 的 XRD 分析, 从结晶状态可分析产生这两种不同形貌的原因。绿色线表示反应蒸镀 1 h 的 MBI 薄膜, 薄膜在(002)、(101)、(004)、(006)等晶面生长较快, 对比各个主要衍射峰, 峰强度相差不大, 薄膜在各个晶面同步生长, 不会出现明显的起伏或者六棱柱形貌。但经过长时间反应生长后, 图 4 中红色 3 h 和蓝色 5 h 制备 MBI 薄膜, 晶体出现在  $c$  轴的(002)、(004)、(006)晶面优先生长, 生长速率优于其他晶面, 薄膜表现为六方形片状和六棱柱形貌特征。

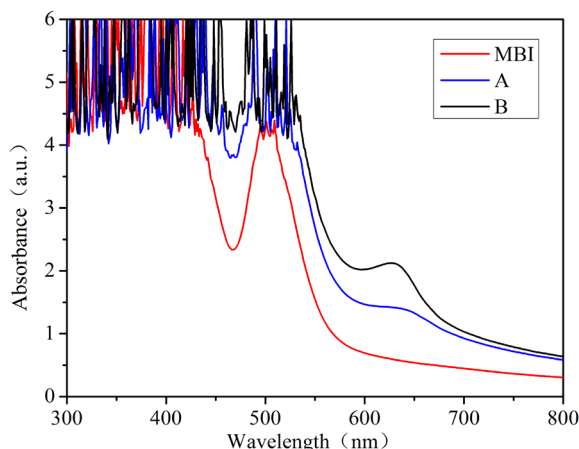


**Figure 4.** XRD patterns of MBI thin films prepared by two-step evaporation with different reaction times

**图 4.** 两步蒸镀不同反应时间制备的 MBI 薄膜的 XRD

进行大量实验后发现, 在两步蒸镀的固固反应中, 如果反应程度(时间和温度)不够, MAI 与  $\text{BiI}_3$  很难完全反应, 薄膜呈现黑色泛红或者红里透黑的情况, 光吸收谱分别对应图 5 中黑色 B 和蓝色 A, 红色吸收谱对应完全反应后制备的 MBI。如果反应程度过甚, 晶体会急剧在  $c$  轴生长, 很容易得到六方形片状或者六棱柱的薄膜形貌。经过反复的不同时间梯度、温度梯度、薄膜厚度的探究, 可得出这样的结论: 第一步

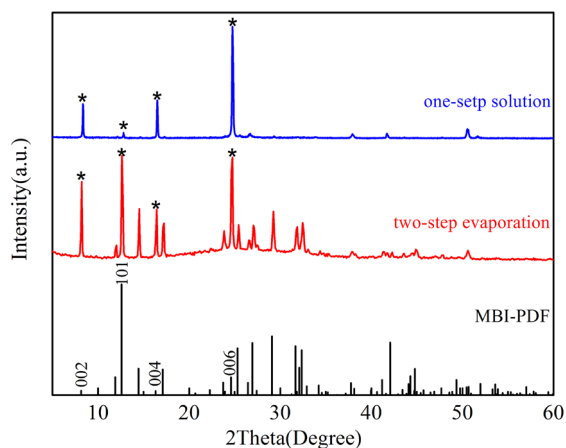
制备的 200 nm 厚的 BiI<sub>3</sub> 薄膜，在第二步与 MAI 共蒸时，以 180℃ 反应 1 h~2 h 时为最佳条件，可制备质量较好的 MBI 薄膜；不同的厚度 BiI<sub>3</sub> 前驱薄膜，需要相对应的反应温度与时间，才能得到合适的结果。



**Figure 5.** UV absorption of films with different degrees of reaction: A and B are MBI films with unreacted BiI<sub>3</sub>; the red is MBI from complete reaction

**图 5.** 不同反应程度薄膜的 UV 光吸收：A、B 为未完全反应的 MBI；红色线完全反应的 MBI 薄膜

对比一步旋涂法和两步蒸镀法可发现，MBI 薄膜的最终形貌与晶体在 *c* 轴的结晶生长状况密切相关：凡 SEM 形貌呈现六棱柱或者六方形片状的薄膜，在 XRD 测试中，均显示出较为突出的(002)、(004)、(006)晶面；相对平整、致密、显示椭圆晶粒的薄膜，不会表现在 *c* 轴择优生长，在(002)、(101)、(004)、(102)、(006)等各个晶面几乎同步生长。图 6 中蓝色线为一步旋涂法制备的薄膜的 XRD，在 *c* 轴择优生长，薄膜呈现片状堆叠，有大小为 7 μm~13 μm 的晶体出现；红色线表示两步共蒸镀法获得的致密、平整、均一的 MBI 薄膜的 XRD，*c* 轴晶面择优生长的趋势较小。



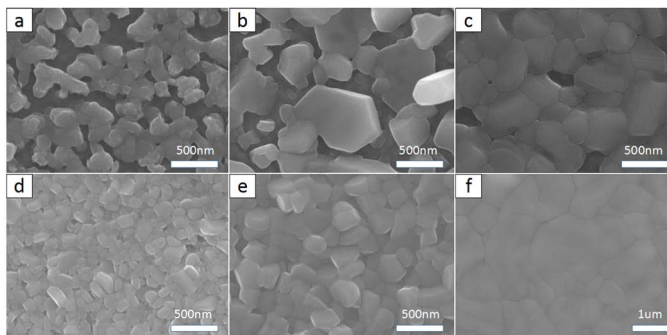
**Figure 6.** XRD patterns of MBI films with different morphology

**图 6.** 不同形貌 MBI 薄膜对应的 XRD 图谱

综上所述，如果抑制 MBI 晶体在 *c* 轴的优先生长或者让各个晶面同速率生长，就可消除六棱柱和六方形片状晶粒，进而得到平整均一的 MBI 薄膜。采用两步蒸镀法可以实现这个目标，但是得到的高质量薄膜的重复性较差，实验变量控制不当时，就无法保证结果得到重现。要实现重复制备高质量 MBI 薄膜，需对晶体的生长进行更有效的调控。

### 3.3. 氯掺杂改进 MBI 薄膜质量

氯掺杂普遍应用于铅基钙钛矿薄膜形貌的调控, 引入氯掺杂, 可以使铅基钙钛矿薄膜晶粒变大并且薄膜更加平整[17] [18]。在现有两步蒸镀法的基础上, 我们也进行了氯掺杂实验以改进 MBI 薄膜质量。在第二步共蒸 MAI 时, 添加少量  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  (MACl) 作为氯源, 来进行掺杂。为了保证结论的一般性, 选择使用先旋涂后蒸镀以及两步蒸镀两种方案同时进行氯掺杂实验。需要说明的是, 放置  $\text{BiI}_3$  旋涂组在一个空间较大的砂锅中进行,  $\text{BiI}_3$  蒸镀组在一个直径 8 cm 的小玻璃皿中进行, 其他实验条件都相同。即首先蒸镀 200 nm 厚的  $\text{BiI}_3$  薄膜, 然后在 180°C 条件下, 与 MAI 接触反应 1 h~2 h, 以制备 MBI 薄膜。



**Figure 7.** SEM images of various films: (a)  $\text{BiI}_3$  films by spin-coating; and (b-c) The MBI films from first spin-coating and then evaporation before and after chlorine-doping; (d)  $\text{BiI}_3$  films by evaporation; and (e-f) MBI films by two-step evaporation before and after chlorine-doping

**图 7.** (a)旋涂法制备的  $\text{BiI}_3$  薄膜; (d)蒸镀法制备的  $\text{BiI}_3$  薄膜; (b~c)先旋涂后蒸镀制备的氯掺杂前后的 MBI 薄膜; (d~f) 为两步蒸镀法获得的氯掺杂前后 MBI 薄膜

如图 7 所示, 图 7(a)和图 7(d)分别为旋涂法和蒸镀法制备的  $\text{BiI}_3$  薄膜, 经过第二步蒸镀掺杂 MACl 后, 都能得到平整并且覆盖更完全的 MBI 薄膜, 分别对应图 7(c)和图 7(f)。尤其两步蒸镀法形貌变化更为明显, 图 7(e)和图 7(f)分别为两步蒸镀法氯掺杂前后制备的 MBI 薄膜, 未掺杂氯的 MBI 薄膜晶粒大小为  $0.15 \mu\text{m} \sim 0.35 \mu\text{m}$ , 掺杂后增大到  $0.6 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$  并且薄膜表面更加平整。图 7(c)为先旋涂后蒸镀掺氯制备的 MBI 薄膜, 对比同样条件下制备的不掺杂氯的图 7(b)样品, 可以发现, 引入 MACl 掺杂以后铺的更满, 并且图 7(b)中六棱柱和六方片状结构也因氯的掺杂而得到明显的改观。图 7(c)和图 7(f)的差异除了因第一层  $\text{BiI}_3$  薄膜制备工艺不同外, 还因为两者氯的用量不同。图 7(f)中微米级大晶粒样品是在一个小玻璃皿中制备完成的, 而较小晶粒的图 7(c)样品是在一个空间较大的砂锅中制备的。我们推测, 引入氯掺杂确实能够改善薄膜形貌, 并且样品最终形貌跟氯的用量密切相关, 因此进一步设计了不同氯掺杂用量的实验以进一步验证。

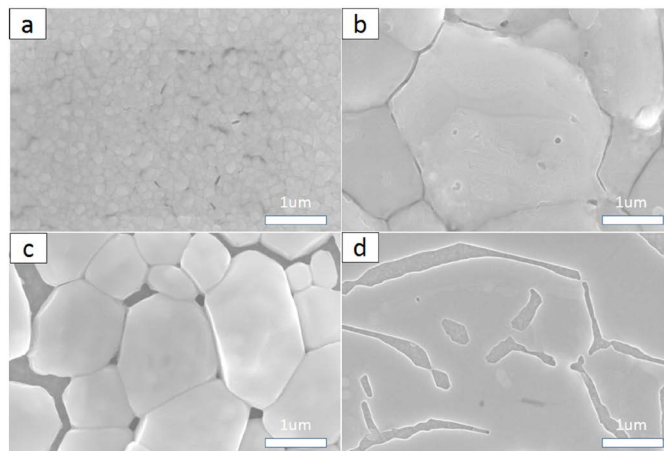
设置 MACl 和 MAI 不同质量比进行实验, 二者的总质量定为 0.25 g, 实验对照如表 3 所示。A, B, C, D 分别对应的质量比为 0:1, 2:3, 1:1, 3:2 的实验情况。采用上述实验配比, 我们得到了如图 8 和图 9 的实验结果。

**Table 3.** Different chlorine doping experimental groups

**表 3.** 不同氯掺杂梯度对照实验组

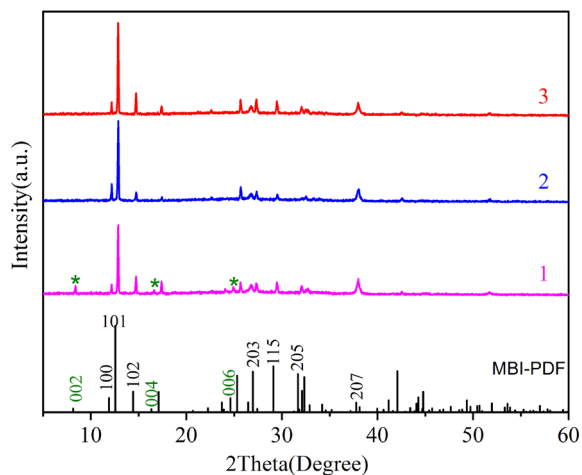
原料/组别	A	B	C	D
MACl (g)	0	0.1	0.125	0.15
MAI (g)	0.25	0.15	0.125	0.1
质量比	0:1	2:3	1:1	3:2





**Figure 8.** SEM image of MBI thin films prepared by different chlorine doping: (a-d) Correspond to the experimental groups A, B, C and D, respectively

**图 8.** 不同氯掺杂实验组 MBI 薄膜的 SEM: (a), (b), (c), (d) 分别对应实验组 A, B, C, D

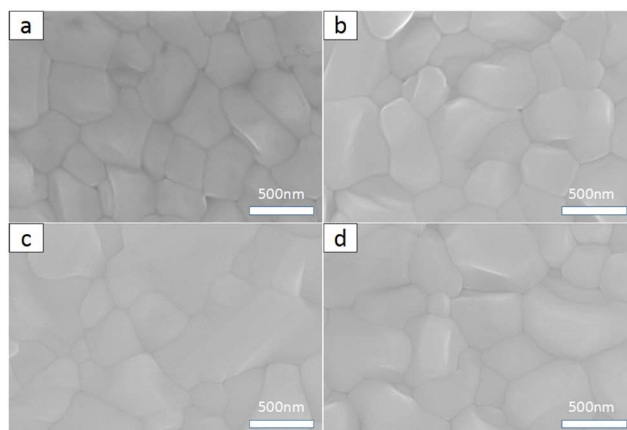


**Figure 9.** XRD patterns of MBI films with different chlorine doping: 1, 2, 3 correspond to experimental groups B, C and D, respectively

**图 9.** 不同氯掺杂组薄膜的 XRD 图谱(1, 2, 3 分别对应 B, C, D 实验组)

图 8 和图 9 展示了不同氯掺杂制备的 MBI 薄膜的 SEM 和 XRD。可以看出，只要引入氯掺杂，薄膜均未观察到六棱柱和六方片状晶体，所有样品都非常平整。如(c)(d)所示，由于  $\text{MgCl}_2$  的用量过大，C、D 两个对照组的薄膜出现了空隙。由 XRD 可显示， $c$  轴的(002)、(004)、(006)晶面的优先生长均得到了不同程度的抑制。对于  $\text{MgCl}_2$  用量相对较小的 B 组，在 XRD 图谱上仍能观测到强度较低的(002)、(004)、(006)晶面峰。其他两个对照组， $\text{MgCl}_2$  用量较大，在 XRD 图谱上表现为， $c$  轴晶面结晶峰消失。这个结果再次验证了前一部分氯掺杂的可靠性。氯掺杂从结构层面对 MBI 结晶生长进行调控， $\text{MgCl}_2$  引入能强烈的抑制 MBI 晶体在  $c$  轴优先生长，在 XRD 上表现出在(101)、(102)、(202)、(203)、(205)等非  $c$  轴晶面的良好生长，进而消除了薄膜六棱柱和六方片状形貌，得到了平整均一的 MBI 薄膜。氯的用量也显著影响了薄膜的最终形貌，用量较大会过度抑制  $c$  轴的结晶生长，薄膜在  $c$  轴几乎不生长，变成超薄的片状结构，如(d)所示。同时，薄膜会出现空隙，无法完全覆盖基底。前文已经提到，这种覆盖不完全的薄膜，无法用作钙钛矿太阳能电池的吸光层。所以第二步反应蒸镀时严格控制  $\text{MgCl}_2$  用量，是制备高质量 MBI 薄膜的关键。

在此基础之上，我们进一步优化了 MACl 的用量，MACl 总质量固定为 0.12 g，增大 MAI 的质量为 0.32 g，其他条件保持不变。获得的薄膜如图 10 所示，四个不同批次制备的 MBI 薄膜均非常致密、平整，颗粒大小均一。其中图 10(c)显示的薄膜质量尤为突出，晶粒尺寸较大且相对均一，薄膜平整致密，起伏更小。这进一步验证了氯掺杂能明显抑制 MBI 在  $c$  轴优先生长，从晶体结构层面对结晶过程进行调控，因而能显著改善 MBI 薄膜的质量。



**Figure 10.** SEM images of optimized MBI thin films with suitable MACl dosage: (a-d) Are samples prepared from different batches

**图 10.** MACl 用量优化后制备的 MBI 薄膜 SEM: (a~d)为不同批次制备的样品

## 4. 结论

本研究采用了两步蒸镀法，旨在制备致密无针孔、晶粒尺寸均一的高质量铋基钙钛矿薄膜。对于 MBI 晶体在  $c$  轴优先生长的特性，只要抑制在  $c$  轴的结晶生长，就能得到平整均一的薄膜形貌。单纯采用两步蒸镀法能够得到致密无针孔的薄膜，但是细微控制不当，仍会出现晶体沿(002)、(004)与(006)等  $c$  轴优先生长的现象，仍会得到六方片状和六棱柱形貌，这与基于溶液法制备的 MBI 薄膜很相近。为了从根本上减缓或抑制  $c$  轴的优先生长，提高蒸镀法制备高质量薄膜的重复性，引入 MACl 进行氯掺杂以调控晶体的生长。实验表明，采用此法  $c$  轴优先生长的情况得到了明显改观，薄膜中均未出现六棱柱和六方片状晶粒。随着 MACl 用量增大，这种作用表现就更加明显，但过量引入 MACl 也会让薄膜质量下降，并出现空隙。进一步优化 MACl 用量，可得到高度平整、全覆盖，晶粒尺寸较大且相对均一的高质量 MBI 薄膜，薄膜的可重复性得到极大的增强。两步蒸镀法与掺杂氯是基于 MBI 晶体结晶特性进行的合理调控，为后续制备高效铋基钙钛矿光伏器件奠定了坚实基础。

## 致 谢

感谢湖北大学物理与电子科学学院方世超博士细心的指导与交流。

## 基金项目

本研究由国家自然科学基金(51602096、11374091、11574076、11674087)、湖北省科技厅(2018CFA026)、武汉市科技局(2018010401011268)和高校学科创新引智计划(111 项目, D18025)资助。

## 参考文献

- [1] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. and Miyasaka, T. (2009) Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6050-6051.

- <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [2] Kim, H.-S., Lee, C.-R., Im, J.-H., Lee, K.-B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Yum, J.-H., Moser, J.E., Grätzel, M. and Park, N.-G. (2012) Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, **2**, 591-598. <https://doi.org/10.1038/srep00591>
- [3] Liu, M., Johnston, M.B. and Snaith, H.J. (2013) Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature*, **501**, 395-298. <https://doi.org/10.1038/nature12509>
- [4] Bu, T., Liu, X., Zhou, Y., Yi, J., Huang, X., Luo, L., Xiao, J., Ku, Z., Peng, Y., Huang, F., Cheng, Y. and Zhong, J. (2017) Novel Quadruple-Cation Absorber for Universal Hysteresis Elimination for High Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, **10**, 1039. <https://doi.org/10.1039/C7EE02634J>
- [5] Jiang, Q., Chu, Z., Wang, P., Yang, X., Liu, H., Wang, Y., Yin, Z., Wu, J., Zhang, X. and You, J. (2017) Planar-Structure Perovskite Solar Cells with Efficiency beyond 21%. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1703852.
- [6] Seo, J.-Y., Uchida, R., Kim, H.-S., Saygili, Y., Luo, J., Moore, C., Kerrod, J., Wagstaff, A., Eklund, M., McIntyre, R., Pellet, N., Zakeeruddin, S.M., Hagfeldt, A. and Grätzel, M. (2018) Boosting the Efficiency of Perovskite Solar Cells with CsBr-Modified Mesoporous TiO<sub>2</sub> Beads as Electron-Selective Contact. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1705763. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705763>
- [7] Singh, T., Kulkarni, A., Ikegami, M. and Miyasaka, T. (2016) Effect of Electron Transporting Layer on Bismuth-Based Lead-Free Perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> for Photovoltaic Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 14542-14547. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02843>
- [8] Ran, C., Wu, Z., Xi, J., Yuan, F., Dong, H., Lei, T., He, X. and Hou, X. (2017) Construction of Compact Methylammonium Bismuth Iodide Film Promoting Lead-Free Inverted Planar Heterojunction Organohalide Solar Cells with Open-Circuit Voltage over 0.8 V. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**, 394-400. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02578>
- [9] Zhang, X., Wu, G., Gu, Z., Guo, B., Liu, W., Yang, S., Ye, T., Chen, C., Tu, W. and Chen, H. (2016) Active-Layer Evolution and Efficiency Improvement of (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>-Based Solar Cell on TiO<sub>2</sub>-Deposited ITO Substrate. *Nano Research*, **10**, 2921-2930.
- [10] Zhang, Z., Li, X., Xia, X., Wang, Z., Huang, Z., Lei, B. and Gao, Y. (2017) High-Quality (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> Film-Based Solar Cells: Pushing Efficiency up to 1.64%. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**, 4300-4307. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01952>
- [11] Öz, S., Hebig, J.-C., Jung, E., Singh, T., Lepcha, A., Olthofe, S., Flohre, J., Gao, Y., German, R., van Loosdrecht, P.H.M., Meerholz, K., Kirchartz, T. and Mathur, S. (2016) Zero-Dimensional (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> Perovskite for Optoelectronic Applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **158**, 195-201. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.01.035>
- [12] Shin, S.S., Correa-Baena, J.-P., Kurchin, R.C., Polizzotti, A., Yoo, J.J., Wieghold, S., Bawendi, M.G. and Buonassisi, T. (2017) Solvent-Engineering Method to Deposit Compact Bismuth-Based Thin Films: Mechanism and Application to Photovoltaics. *Chemistry of Materials*, **10**, 1021.
- [13] Jain, S.M., Phuyal, D., Philippe, B., De Castro, C., Qui, Z., Kim, J., Li, M., Davies, M., Watson, T., Tsoi, W.C., Karis, O., Edvinsson, T., Rensmo, H., Boschloo, G. and Durrant, J.R. (2018) An Effective Approach of Vapour Assisted Morphological Tailoring for Reducing Metal Defect Sites in Lead-Free, (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> Bismuth-Based Perovskite Solar Cells for Improved Performance and Long-Term Stability. *Nano Energy*, **49**, 614-624. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.003>
- [14] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K. and Grätzel, M. (2013) Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature*, **499**, 316-319. <https://doi.org/10.1038/nature12340>
- [15] Kulkarni, A., Singh, T., Jena, A.K., Pinpithak, P., Ikegami, M. and Miyasaka, T. (2018) Vapour Annealing Controlled Crystal Growth and Photovoltaic Performance of Bismuth Triiodide Embedded in Mesostructured Configurations-vent-Engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 9547-9554. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00430>
- [16] Li, H., Wu, C., Yan, Y., Chi, B., Pu, J., Li, J. and Priya, S. (2017) Green Solvent System for Fabricating Bismuth Based Lead-Free (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> Perovskite Photovoltaics with Open Circuit Voltage over 0.8 V. *ChemSusChem*, **10**, 1002.
- [17] Zhao, D., Chen, C., Wang, C., Junda, M.M., Song, Z., Grice, C.R., Yu, Y., Li, C., Subedi, B., Podraza, N.J., Zhao, X., Fang, G., Xiong, R.-G., Zhu, K. and Yan, Y. (2018) Efficient Two-Terminal All-Perovskite Tandem Solar Cells Enabled by High-Quality Low-Bandgap Absorber Layers. *Nature Energy*, **3**, 1093-1100. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0278-x>

- 
- [18] Chen, H., Xia, Y., Wu, B., Liu, F., Niu, T., Chao, L., Xing, G., Sum, T.C., Chen, Y. and Huang, W. (2018) Critical Role of Chloride in Organic Ammonium Spacer on the Performance of Low-Dimensional Ruddlesden-Popper Perovskite Solar Cells. *Nano Energy*, **56**, 373-381. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.019>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)