



# 卤化物钙钛矿薄膜的室温结晶与稳定性研究

彭丙国, 孔维瑜, 王涛, 乔亮, 张林, 杨旭东\*

上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240

\*联系人, E-mail: yang.xudong@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2022-01-14; 接受日期: 2022-02-17; 网络出版日期: 2022-04-29

国家自然科学基金(编号: 11834011, 11911530142)资助项目

**摘要** 在空气中无加热退火条件下制备高结晶度和高稳定性金属卤化物钙钛矿薄膜是柔性钙钛矿太阳能电池走向大规模应用过程中面临的一个难点问题. 本文提出一种可在室温条件下实现钙钛矿薄膜结晶的方法, 利用1,2-二甲氧基乙烷(DME)、甲胺(MA)、乙醇(EA)三种低沸点极性分子的混合溶液有效溶解钙钛矿前驱体, 在空气中无加热退火条件下即可制备出高结晶度的钙钛矿薄膜, 所制备的钙钛矿薄膜在空气中连续光照120 h后仍保持晶格完整, 显示了良好的水、氧、光照条件下的稳定性; 并且这种方法适用于带隙1.60–1.78 eV钙钛矿薄膜的制备. 最后, 用此方法制备柔性钙钛矿太阳能电池获得了最高19.63%的光电转换效率. 这为柔性钙钛矿太阳能电池的大规模商业化生产提供了一条可行的方向.

**关键词** 钙钛矿, 太阳能电池, 低温, 无退火, 稳定性

**PACS:** 61.66.Hq, 73.50.Pz, 84.60.Jt

## 1 引言

钙钛矿太阳能电池具有原材料广泛、生产成本低等优点<sup>[1–3]</sup>, 可直接采用低成本的溶液法进行制备<sup>[4–6]</sup>. 经过十多年的发展, 基于硬质基底的电池最高认证效率已达25.5%<sup>[7]</sup>, 十分接近传统硅基太阳能电池, 而且在柔性太阳能电池器件方面也展现出了低成本优势<sup>[8–12]</sup>. 然而, 柔性太阳能电池常用的柔性基底为聚合物材质, 例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN), 在较高温度(>120°C)下会发生变形, 产生粗糙度增大等不利因素<sup>[13–15]</sup>, 降低电荷传输层和钙钛矿薄膜的质量, 导致柔性钙钛矿太阳能电池性能较低,

这也是柔性器件与硬质器件效率仍有较大差距的主要原因. 为了解决这一难题, Docampo等人<sup>[16]</sup>将聚(3,4-乙烯二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS)作为有机空穴传输层引入反式结构器件, 从而降低空穴传输层的制备温度, 将柔性钙钛矿太阳能电池的光电转换效率提高至6.4%; Kim等人<sup>[17]</sup>在80°C下通过等离子体增强原子层沉积制备出致密的TiO<sub>x</sub>电子传输层, 最终获得光电转换效率12.2%的柔性钙钛矿太阳能电池. 但是对于最为关键的钙钛矿吸光层, 由于其常用的前驱体溶剂均为高沸点、强配位溶剂, 如*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)<sup>[6,18,19]</sup>、二甲基亚砜(DMSO)<sup>[20,21]</sup>、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)<sup>[22,23]</sup>和*N*-甲基吡咯烷酮<sup>[24]</sup>等, 这些溶剂分子

**引用格式:** 彭丙国, 孔维瑜, 王涛, 等. 卤化物钙钛矿薄膜的室温结晶与稳定性研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, 52: 296811  
Peng B G, Kong W Y, Wang T, et al. Room temperature crystallization and stability of halide perovskite thin films (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2022, 52: 296811, doi: 10.1360/SSPMA-2022-0024

在低温结晶过程中难以有效去除,严重影响钙钛矿吸光层的结晶质量和光电性能,制约了柔性器件的发展.本文提出一种可在室温条件下实现钙钛矿薄膜结晶的方法,利用1,2-二甲氧基乙烷(DME)、甲胺(MA)、乙醇(EA)三种低沸点极性分子的混合溶液有效溶解钙钛矿前驱体,在空气中无加热退火条件下即可制备出高结晶度的钙钛矿薄膜,且适用于带隙1.60–1.78 eV钙钛矿薄膜的制备.所得到的薄膜具有良好的水、氧、光照条件下的稳定性,在空气中连续光照120 h后仍保持晶格完整,其性能均优于传统溶剂(DMF, DMSO)在100°C退火情况下制备的柔性钙钛矿薄膜.基于此方法的柔性钙钛矿太阳能电池最高光电转换效率为19.63%.

## 2 实验

### 2.1 实验材料

碘化铅(PbI<sub>2</sub>)和DME购自TCI公司,甲胺氢碘酸盐(MAI)、甲胺氢溴酸盐(MABr)和Spiro-OMeTAD购自西安宝莱特光电科技有限公司,甲胺乙醇(ME)购自北京伊诺凯科技有限公司,二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、乙酸乙酯和氯苯购自Sigma Aldrich公司,纳米二氧化锡胶体购自Afla公司,丙酮(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、异丙醇(分析纯)购自上海国药集团化学试剂有限公司.

### 2.2 器件制备

ITO-PET和ITO导电玻璃依次用肥皂水、去离子水、无水乙醇、丙酮和异丙醇浸泡超声清洗15 min.将SnO<sub>2</sub>和去离子水按1:5的比例稀释,吸取120 μL SnO<sub>2</sub>溶液滴涂到基底上;在3000 r/min的转速下旋转30 s,取下基底无需退火;晾干后重复上述操作再旋涂一层SnO<sub>2</sub>溶液,即可得到致密的SnO<sub>2</sub>电子传输层.

将461.0 mg PbI<sub>2</sub>和158.9 mg MAI同时溶于0.7 mL DME和0.7 mL ME的混合溶液或0.8 mL DMF和0.2 mL DMSO的混合溶液中,制备成钙钛矿前驱体溶液.在6000 r/min, 30 s的旋涂工艺参数下将100 μL DME和ME混合溶剂制得的钙钛矿前驱体溶液滴加到基底上,旋涂停止后取下基底无需退火即可得到钙钛矿薄膜;而对于DMF和DMSO混合溶剂制得的钙钛矿前驱体溶液,需要先将100 μL溶液滴加到基底上,再利用两段

旋涂工艺,即1000 r/min, 10 s和5000 r/min, 35 s制备钙钛矿薄膜,旋涂仪运行至30 s时,将150 μL乙酸乙酯滴加到钙钛矿薄膜上,待旋涂仪停止旋转,取下基底在100°C的恒温加热台上退火10 min.

随后在3000 r/min, 30 s旋涂工艺参数下制备Spiro-OMeTAD薄膜作为空穴传输层.最后,在有冷凝的装置中真空热蒸发沉积80 nm Ag作为电极,完成器件制备.

### 2.3 器件表征

薄膜的吸收光谱采用SHIMADZU UV-2450紫外-可见分光光度计测试;晶体结构采用Bruker-AXS X射线衍射仪(D8 ADVANCE, Cu Kα射线, λ=1.5406 Å)测试;光致发光谱采用爱丁堡-稳态/瞬态荧光光谱仪FLS1000,激发波长为480 nm测试;表面形貌采用日本电子超级分辨率场发射扫描电子显微镜/能谱仪JSM-7800F测试;电池的光电性能采用太阳模拟系统(Oriel Sol3A AAA级, Newport, 美国)测试,电池的有效面积为0.09 cm<sup>2</sup>.

## 3 结果与讨论

甲胺气体与MAPbI<sub>3</sub>晶体可产生配位而使其再次溶解生成钙钛矿前驱体溶液<sup>[25]</sup>,但甲胺气体浓度过高,不易调控,并且不易储存,在使用过程中受到诸多限制.而ME含有30 wt%的甲胺气体,是一种良好的甲胺载体,溶解钙钛矿过程中便于调控甲胺用量.但因乙醇为质子溶剂,钙钛矿在其中不能单独溶解,只能依靠甲胺完成,所以钙钛矿在ME中的溶解度低,制备的钙钛矿成膜差,覆盖率低.DME不能单独溶解钙钛矿,但是作为非质子极性溶剂,会对溶质分子产生溶剂化效应.MAPbI<sub>3</sub>在DME/ME混合溶剂中的溶解度可达2 mol/L.当钙钛矿前驱体物质的量为1 mol,且DME:ME=1:1,均为0.7 mL时,可制备出平整光滑、无针孔、结晶质量较好的钙钛矿薄膜.

DME/ME混合溶剂具有较低的沸点以及室温(20°C)下较高的蒸气压,导致其在室温下可快速挥发.采用DME/ME混合溶剂作为钙钛矿前驱体的溶剂,可在空气中无需退火便可结晶生成黑相钙钛矿薄膜;作为对比,采用传统DMF/DMSO混合溶剂不经退火得到的则是黄色中间相.图1(a)展示了当溶剂为DME/ME时钙钛矿在空气中室温无退火直接结晶的示意图,采用DME/ME混合溶剂,在旋涂过程中溶剂快速蒸发,

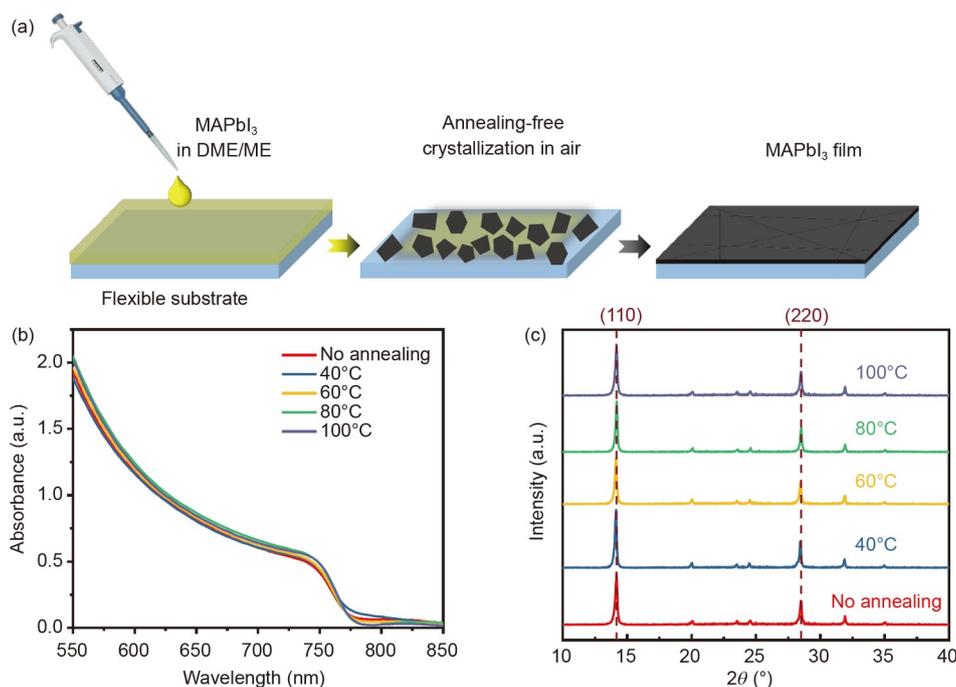


图1 (网络版彩图) (a) DME/ME空气中室温旋涂直接结晶示意图, (b) 不同退火温度钙钛矿薄膜的UV-Vis谱, (c) 不同退火温度钙钛矿薄膜的XRD谱

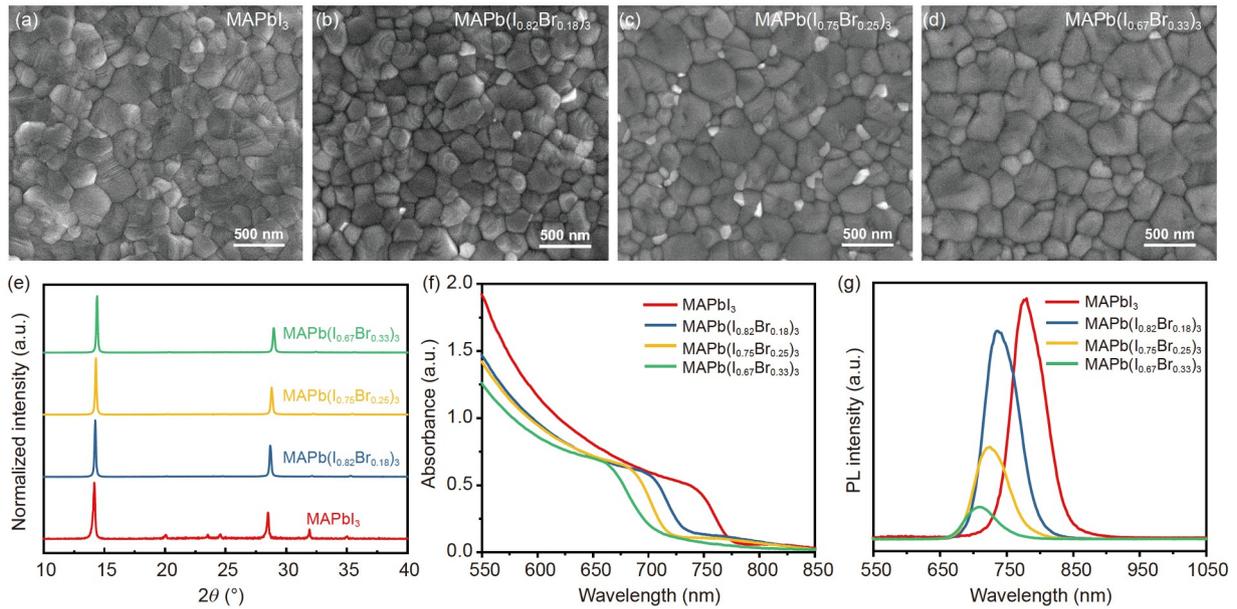
**Figure 1** (Color online) (a) Schematic diagram of direct crystallization of DME/ME by spin coating at room temperature in air, (b) UV-Vis spectra of perovskite films at different annealing temperatures, (c) XRD spectra of perovskite films at different annealing temperatures.

导致形成大量晶核,从而有利于钙钛矿薄膜的结晶,无需使用反溶剂或热退火后处理。DMF/DMSO溶剂中的钙钛矿前驱体结晶过程中会和DMSO结合生成中间体,必须经过退火才能完全转化为钙钛矿相<sup>[26,27]</sup>。为了探究退火温度对DME/ME混合溶剂制备钙钛矿薄膜的影响,在空气中分别以室温不退火和40°C, 60°C, 80°C, 100°C退火10 min条件进行薄膜制备和测试,得到如图1(b)和(c)所示的紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱和X射线衍射(XRD)谱。从图中可以观察到,有无退火以及退火温度高低对采用DME/ME混合溶剂制备钙钛矿薄膜的光吸收性能几乎无影响;此外钙钛矿的结晶也无明显变化,不同退火温度的XRD谱均表现为具有显著特征峰的钙钛矿薄膜,且峰形峰强基本一致,表明采用DME/ME混合溶剂在空气中无需退火条件下制备钙钛矿薄膜的方法具有良好的成膜性和普适性。

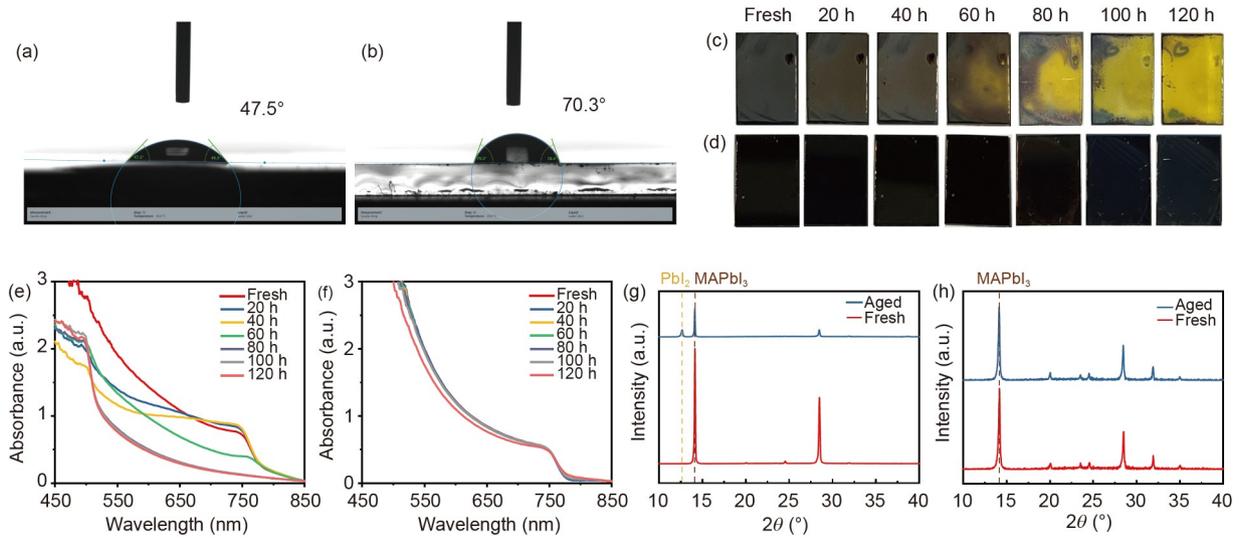
为满足柔性叠层太阳能电池发展的需求,本文进一步研究了DME/ME混合溶剂低温无退火方法在不同带隙钙钛矿薄膜上的适用性,分别制备了组分为MAPbI<sub>3</sub>, MAPb(I<sub>0.82</sub>Br<sub>0.18</sub>)<sub>3</sub>, MAPb(I<sub>0.75</sub>Br<sub>0.25</sub>)<sub>3</sub>, MAPb(I<sub>0.67</sub>Br<sub>0.33</sub>)<sub>3</sub>的钙钛矿薄膜。如图2所示,从扫描电子显微镜(SEM)

图上可以看出,不同组分的钙钛矿均形成了结晶良好、平整致密的薄膜。此外,不同带隙钙钛矿薄膜的XRD谱均具有显著的钙钛矿晶体特征峰,且峰形尖锐,说明结晶质量较高。并且随着Br比例的增高,XRD谱峰的位置右移,说明晶格变小,UV-Vis光谱的吸收边和PL光谱的峰蓝移,说明带隙变宽,可以得到MAPbI<sub>3</sub>的带隙为1.60 eV, MAPb(I<sub>0.82</sub>Br<sub>0.18</sub>)<sub>3</sub>的带隙为1.70 eV, MAPb(I<sub>0.75</sub>Br<sub>0.25</sub>)<sub>3</sub>的带隙为1.73 eV, MAPb(I<sub>0.67</sub>Br<sub>0.33</sub>)<sub>3</sub>的带隙为1.78 eV。进一步表明本文提出的DME/ME混合溶剂低温无退火制备钙钛矿薄膜的方法可以适用于不同带隙的钙钛矿薄膜制备,且制备出的薄膜性能优异。为柔性叠层钙钛矿太阳能电池提供了很好的解决方案。

进一步对低温方法和传统方法制备钙钛矿薄膜的稳定性进行了研究,从图3(a)和(b)可以观察到,采用DME/ME混合溶剂无退火方法制备的钙钛矿薄膜具有更强的疏水性,其接触角达70.3°,相比DMF/DMSO在100°C退火制备的钙钛矿薄膜提升明显(47.5°)。此外除了环境稳定性有所提高外,采用DME/ME混合溶剂无退火方法制备的钙钛矿薄膜还具有良好的光照稳定



**图 2** (网络版彩图) 不同组分钙钛矿薄膜的表征数据。(a)–(d) SEM图; (e) XRD谱; (f) UV-Vis谱; (g) PL谱  
**Figure 2** (Color online) Characterization data of different composition perovskite films. (a)–(d) SEM image; (e) XRD spectrum; (f) UV-Vis spectrum; (g) PL spectrum.



**图 3** (网络版彩图) 不同方法制备钙钛矿薄膜的接触角照片: (a) DMF/DMSO 100°C退火; (b) DME/ME无退火; 光照老化照片: (c) DMF/DMSO 100°C退火, (d) DME/ME无退火; 光照老化的UV-Vis谱: (e) DMF/DMSO 100°C退火, (f) DME/ME无退火; 光照老化的XRD谱: (g) DMF/DMSO 100°C退火, (h) DME/ME无退火  
**Figure 3** (Color online) Contact angle photos of perovskite films prepared by different methods: (a) DMF/DMSO annealed at 100°C, (b) DME/ME without annealing; light aging photos: (c) DMF/DMSO annealed at 100°C, (d) DME/ME without annealing; UV-Vis spectrum of light aging: (e) DMF/DMSO annealed at 100°C, (f) DME/ME without annealing; XRD spectrum of light aging: (g) DMF/DMSO annealed at 100°C, (h) DME/ME without annealing.

性, 图3(c)和(d)为两种方法制备的薄膜在空气中(湿度、温度)一个太阳光光强下不同光照时长的对比, 采用DMF/DMSO混合溶剂经加热退火制备的钙钛矿薄

膜在光照60 h后会明显产生黄色PbI<sub>2</sub>相, 并且在光照120 h后几乎完全变成了黄色PbI<sub>2</sub>相; 而采用DME/ME混合溶剂无退火方法制备的钙钛矿薄膜在光照120 h

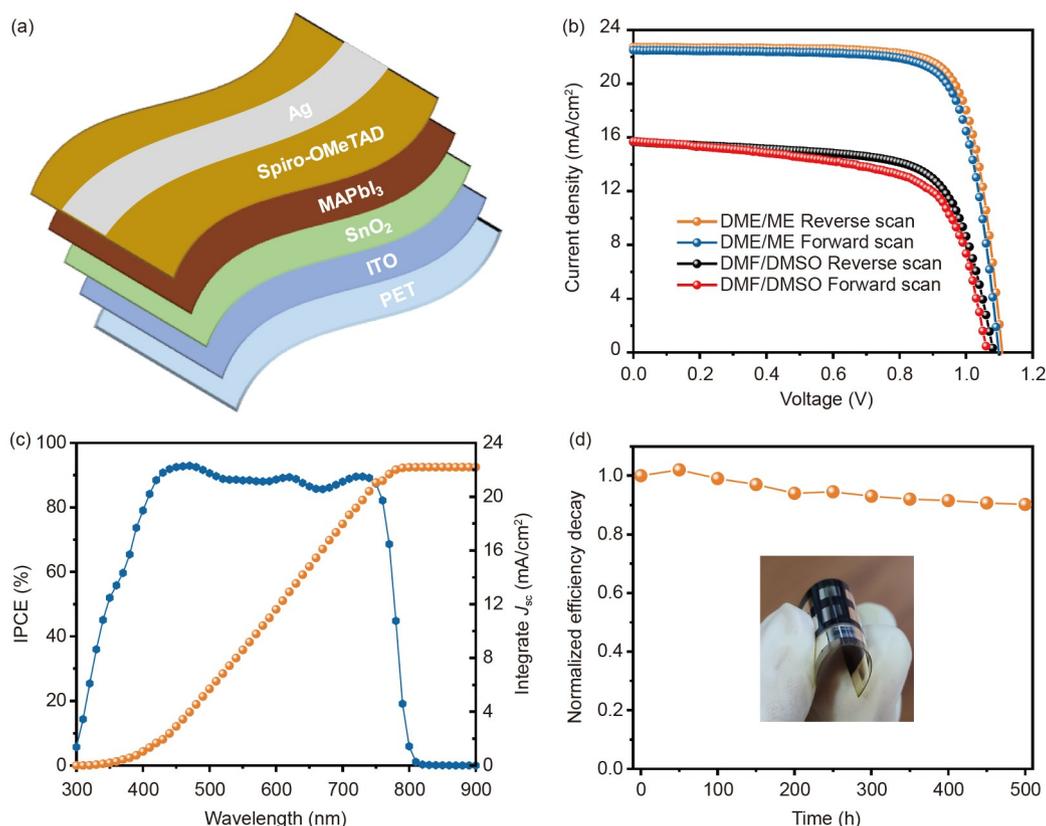


图 4 (网络版彩图) 柔性钙钛矿太阳能电池. (a) 电池结构示意图; (b)  $J$ - $V$  曲线; (c) IPCE 和积分电流曲线; (d) 长期稳定性测试曲线

Figure 4 (Color online) Flexible perovskite solar cell. (a) Schematic diagram of cell structure; (b)  $J$ - $V$  curve; (c) IPCE and integrated current curve; (d) long-term stability test curve.

后没有观察到明显的颜色变化. 这一点通过UV-Vis吸光光谱也得到明显验证, 如图3(e)和(f)所示, 在光照 20 h 后, 采用DMF/DMSO混合溶剂制备的钙钛矿薄膜UV-Vis吸光光谱上明显观察到 $\text{PbI}_2$ 吸收峰, 并且在光照 80 h 后完全转化为 $\text{PbI}_2$ 的光照吸收曲线; 而采用DME/ME混合溶剂制备的钙钛矿薄膜UV-Vis吸光光谱在光照 120 h 的过程中无明显变化. 为了从晶体结构上进一步证明上述观点, 利用XRD光谱对上述光照过程中薄膜晶体结构的变化也进行了验证, 图3(g)和(h)为两种薄膜光照老化 60 h 后的XRD谱, 采用DMF/DMSO混合溶剂制备的钙钛矿薄膜上可明显观察到 $\text{PbI}_2$ 晶体结构, 同时钙钛矿对应的衍射峰强度变弱, 这说明钙钛矿薄膜发生分解并进一步形成 $\text{PbI}_2$ ; 而采用DME/ME混合溶剂制备的钙钛矿薄膜的XRD谱则表明衍射峰强度无明显变化, 且无 $\text{PbI}_2$ 晶体形成, 这说明相比DMF/DMSO经过 $100^\circ\text{C}$ 退火制备的薄膜, 本文采用

DME/ME混合溶剂且无需退火制备的钙钛矿薄膜暴露在空气中具有良好的光照稳定性.

为了验证DME/ME混合溶剂制备钙钛矿太阳能电池器件的可行性, 本文进一步采用DME/ME混合溶剂低温无退火的方法制备了完整的器件, 并对其性能、稳定性等一系列的测试. 得到最高光电转换效率为19.63%的柔性钙钛矿太阳能电池, 开路电压 $V_{oc}$ 为1.11 V, 短路电流密度 $J_{sc}$ 为 $22.70 \text{ mA/cm}^2$ , 填充因子FF为0.78. 而采用DMF/DMSO溶剂 $100^\circ\text{C}$ 退火制备的柔性器件最高光电转换效率只有11.72%. 图4(a)为柔性钙钛矿太阳能电池器件的结构示意图; 图4(b)为不同扫描方向的柔性钙钛矿太阳能电池的性能曲线, 即电流密度-电压( $J$ - $V$ )曲线, 可以看出DME/ME混合溶剂制备的柔性器件迟滞现象可忽略不计, 说明 $\text{MAPbI}_3$ 具有很少的缺陷以及良好的界面接触. 相应的入射单色光子-电子转化效率(IPCE)如图4(c)所示, 在350–760 nm

表 1 MAPbI<sub>3</sub>柔性钙钛矿太阳能电池的光电性能参数Table 1 Photoelectric performance parameters of MAPbI<sub>3</sub> flexible perovskite solar cell

Area (cm <sup>2</sup> )	Solvent	Scan mode	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	PCE (%)
0.09	DME/ME	forward	22.48	1.10	0.77	19.04
		reverse	22.70	1.11	0.78	19.63
	DMF/DMSO	forward	15.80	1.06	0.65	10.86
		reverse	15.79	1.08	0.69	11.72

整个可见光范围内的最大值为92.9%，表明对入射光具有高效的吸收，对光生电荷具有高效的收集，据此计算出的积分电流为21.19 mA/cm<sup>2</sup>，与从*J-V*曲线获得的结果非常吻合。图4(d)为太阳能电池器件的稳定性测试，结果表明500 h内柔性钙钛矿太阳能电池的效率仅下降10%左右，具有良好的稳定性。综上所述，本工作中提出的DME/ME混合溶剂低温无退火制备的柔性钙钛矿太阳能电池具有较好的适用性与稳定性，为低温制备柔性钙钛矿太阳能电池的商业化指出了可行的方向。

## 4 结论

本文提出一种可在室温条件下实现钙钛矿薄膜结

晶的方法，利用DME, MA, EA三种低沸点极性分子的混合溶液，可溶解浓度达2 mol/L的MAPbI<sub>3</sub>钙钛矿前驱体。在钙钛矿薄膜的制备过程中，由于混合溶剂快速挥发导致形成大量的晶核，而甲胺和MAPbI<sub>3</sub>之间的相互作用也避免了溶剂化中间体的形成。因此，在空气中通过简单地旋涂，无需任何反溶剂或额外高温后处理即可在室温下制备光滑致密的钙钛矿薄膜，所制备的钙钛矿薄膜在空气中连续光照120 h后仍保持晶格完整，显示了良好的水、氧、光照条件下的综合稳定性；而且这种方法同样适用于带隙1.60–1.78 eV钙钛矿薄膜的制备。最后，采用这种方法制备得到光电转换效率最高为19.63%的柔性钙钛矿太阳能电池，此方法在钙钛矿太阳能电池的商业化道路上会起到指导性的作用和意义。

## 参考文献

- 1 Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 2013, 342: 341–344
- 2 Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, 348: 1234–1237
- 3 Jung E H, Jeon N J, Park E Y, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). *Nature*, 2019, 567: 511–515
- 4 Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat Mater*, 2014, 13: 897–903
- 5 Seo J Y, Matsui T, Luo J, et al. Ionic liquid control crystal growth to enhance planar perovskite solar cells efficiency. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600767
- 6 Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, 499: 316–319
- 7 Min H, Lee D Y, Kim J, et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO<sub>2</sub> electrodes. *Nature*, 2021, 598: 444–450
- 8 Yang D, Yang R, Priya S, et al. Recent advances in flexible perovskite solar cells: Fabrication and applications. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 4466–4483
- 9 Wu S, Li Z, Zhang J, et al. Low-bandgap organic bulk-heterojunction enabled efficient and flexible perovskite solar cells. *Adv Mater*, 2021, 33: 2105539
- 10 Kim Y Y, Yang T Y, Suhonen R, et al. Roll-to-roll gravure-printed flexible perovskite solar cells using eco-friendly antisolvent bathing with wide processing window. *Nat Commun*, 2020, 11: 5146

- 11 Lei Y, Chen Y, Zhang R, et al. A fabrication process for flexible single-crystal perovskite devices. *Nature*, 2020, 583: 790–795
- 12 Deng H X, Cao R Y, Wei S H. First-principles study of defect control in thin-film solar cell materials. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2021, 64: 237301
- 13 Jung H S, Han G S, Park N G, et al. Flexible perovskite solar cells. *Joule*, 2019, 3: 1850–1880
- 14 Kong H, Sun W, Zhou H. Progress in flexible perovskite solar cells with improved efficiency. *J Semicond*, 2021, 42: 101605
- 15 Tang G, Yan F. Recent progress of flexible perovskite solar cells. *Nano Today*, 2021, 39: 101155
- 16 Docampo P, Ball J M, Darwich M, et al. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nat Commun*, 2013, 4: 2761
- 17 Kim B J, Kim D H, Lee Y Y, et al. Highly efficient and bending durable perovskite solar cells: Toward a wearable power source. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 916–921
- 18 Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, 338: 643–647
- 19 Keeble D J, Wiktor J, Pathak S K, et al. Identification of lead vacancy defects in lead halide perovskites. *Nat Commun*, 2021, 12: 5566
- 20 Wu Y, Islam A, Yang X, et al. Retarding the crystallization of  $\text{PbI}_2$  for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2934–2938
- 21 Li N X, Niu X X, Li L, et al. Liquid medium annealing for fabricating durable perovskite solar cells with improved reproducibility. *Science*, 2021, 373: 561–567
- 22 Heo J H, Im S H, Noh J H, et al. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nat Photon*, 2013, 7: 486–491
- 23 Laban W A, Etgar L. Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3249
- 24 Lee J W, Dai Z, Lee C, et al. Tuning molecular interactions for highly reproducible and efficient formamidinium perovskite solar cells via adduct approach. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6317–6324
- 25 Chen H, Ye F, Tang W, et al. A solvent- and vacuum-free route to large-area perovskite films for efficient solar modules. *Nature*, 2017, 550: 92–95
- 26 Xiao S, Bai Y, Meng X, et al. Unveiling a key intermediate in solvent vapor postannealing to enlarge crystalline domains of organometal halide perovskite films. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1604944
- 27 Li J, Dagar J, Shargaieva O, et al. 20.8% slot-die coated  $\text{MAPbI}_3$  perovskite solar cells by optimal DMSO-content and age of 2-ME based precursor inks. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2003460

## Room temperature crystallization and stability of halide perovskite thin films

PENG BingGuo, KONG WeiYu, WANG Tao, QIAO Liang,  
ZHANG Lin & YANG XuDong\*

*School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*

The preparation of metal halide perovskite films with high crystallinity and high stability without heating in air is difficult to be realized, which is important for future large-scale applications of flexible perovskite solar cells. In this paper, we propose a method to realize the crystallization of perovskite thin films at room temperature, by using a mixed solution of three low-boiling polar molecules, 1,2-dimethoxyethane (DME), methylamine (MA), and ethanol (EA). The mixed solution effectively dissolves the perovskite precursor, and high crystallinity perovskite thin films can be prepared without annealing in air. The as-prepared perovskite film still maintains the lattice structure after 120 h of continuous illumination in air, showing high stability under water, oxygen, and illumination conditions. This method is suitable for the preparation of perovskite thin films with a band gap of 1.60–1.78 eV. Finally, the flexible perovskite solar cells fabricated by this method achieved the highest photoelectric conversion efficiency of 19.63%. This provides a feasible direction for the large-scale commercial production of flexible perovskite solar cells.

**perovskite, solar cells, low temperature, annealing-free, stability**

**PACS:** 61.66.Hq, 73.50.Pz, 84.60.Jt

**doi:** [10.1360/SSPMA-2022-0024](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2022-0024)