甲脒基卤化物钙钛矿薄膜的相稳定性

孙秋雨[†], 孔维瑜[†], 张才益, 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

[†]同等贡献

收稿日期: 2020-12-16; 接受日期: 2021-01-20; 网络出版日期: 2021-04-09

国家自然科学基金(编号11674219, 11834011和11911530142)资助项目

摘要 甲脒基卤化物钙钛矿(FAPbI₃)太阳能电池具有光生载流子寿命长、光电转换效率高等优点,是目前光伏领域的研究热点.然而,在室温条件下,FAPbI₃的相稳定性差,会从具有光电活性的立方 α 相逐渐转变为非活性的六方 δ 相,是限制卤化物钙钛矿太阳能电池发展的难题之一.本文研究了不同温度条件下FAPbI₃薄膜的相变行为,发现其相稳定性主要受过冷度和离子热运动两种因素的影响,在80°C条件下的相稳定性明显高于20°C的结果.与传统A位掺杂替代FA⁺和X位掺杂替代I⁻方法不同,本文采取B位掺杂以Eu²⁺替代Pb²⁺,发现掺杂的薄膜样品的光吸收谱、晶格衍射峰、光致发光等结构与光学特性的稳定性都得到明显提升,表明该B位掺杂可以有效提高FAPbI₃光电活性 α 相的稳定性.本文结果为FAPbI₃钙钛矿的相稳定性研究提供了新的研究思路.

关键词 钙钛矿, 太阳能电池, 相稳定性, Eu掺杂

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

1 引言

有机无机杂化钙钛矿材料(ABX₃)具有吸收系数高^[1]、载流子扩散距离长^[2,3]、激子结合能低^[4]等特点,在太阳能电池和发光二极管领域得到了广泛应用^[5-7].同时由于其出色的抗辐射性,也成为近空间应用的新一代能源材料^[8,9].甲脒基卤化物(MAPbI₃)是钙钛矿太阳能电池发展初期最常使用的材料,但MA⁺中的C-N键和N-H键均为键能小、极性强的共价键,因此在高温下易断键分解^[10-12].而FA⁺含有大 π 键并且正电荷离域化,所以甲脒基卤化物(FAPbI₃)具有良好的高温热稳定

性^[13,14].同时FAPbI₃的光学带隙(1.48 eV)与单节电池Shockley-Queisser极限(1.40 eV)接近^[15],具有更高的理论光电转换效率.截至目前,基于该类材料的钙钛矿太阳能电池光电转换效率已达25.2%^[16-20],成为可媲美单晶硅的薄膜电池.此外,该类电池具有低成本、可溶液加工的特性,因而成为光伏领域的研究热点^[21-25].

但是,在室温条件下,FAPbI₃容易发生同质异构相转变,从有光电活性的黑色立方 α 相转变为非活性的黄色六方 δ 相^[26-28].这一相变过程使得FAPbI₃钙钛矿无法充分吸收可见光区的太阳光,并严重缩短光生载流子的扩散长度,导致太阳能电池的效率急剧下降.目前,常

引用格式: 孙秋雨, 孔维瑜, 张才益, 等. 甲脒基卤化物钙钛矿薄膜的相稳定性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 087311

Sun Q Y, Kong W Y, Zhang C Y, et al. Phase transition stability of formamidinium (FA)-based perovskite films (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 087311, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0490

用于提高FA基钙钛矿材料相稳定性的传统方法包括A位掺杂和X位掺杂, 比如利用Cs⁺, MA⁺等一价阳离子替代FA⁺[29,30], 或者利用Br⁻等一价负离子替代I⁻[31], 但是这些方法会导致禁带宽度的增加, 造成光学吸收的损失. 综上所述, 研究FAPbI₃的相变行为, 建立提高其相稳定性的方法, 对于提高钙钛矿太阳能电池的稳定性具有重要意义.

本文研究了FAPbI₃钙钛矿薄膜在不同温度条件下的相变行为, 利用紫外-可见吸收光谱(Ultraviolet-visible Spectroscopy, UV-vis)、X射线衍射、光致发光(Photoluminescence, PL)等表征手段, 发现在20°C–80°C范围内, FAPbI₃随着温度降低表现出更快的相变行为, 从具有光电活性的黑色立方 α 相转变为非活性的黄色六方 δ 相. 本团队进一步发现通过B位掺杂, 在FAPbI₃钙钛矿中掺入Eu²⁺替代Pb²⁺, 可显著提高其 α 相的室温稳定性. 该研究为提高FAPbI₃钙钛矿的相稳定性提供了新的解决思路.

2 实验和方法

2.1 FAPbI₃薄膜的制备

实验所用的基底为FTO玻璃, 将切制好的玻璃基底依次用洗洁精水、去离子水、乙醇、丙酮浸泡超声15 min, 再放入70°C干燥箱30 min将溶剂烘干. 在1 mL的IPA(异丙醇)中溶入80 mg FAI, 得到80 mg/mL的FAI溶液; 同时在DMF(二甲基亚酰胺)与DMSO(二甲基亚砜)体积比为9.5:0.5的1 mL溶剂中溶入0.5993 g的PbI₂, 配置成1.3 mol/L的PbI₂溶液. 首先取90 μ L的PbI₂溶液平铺在FTO玻璃基底上, 在2000 r/min的转速下旋转60 s; 随后立即取160 μ L的FAI溶液滴在表面, 浸泡10 s后, 在2000 r/min的转速下旋转10 s. 旋涂完成后, 将玻璃置于170°C的加热台上加热15 min. 整个实验过程均在手套箱中进行, 气氛为N₂.

2.2 Eu掺杂FAPbI₃薄膜的制备

掺Eu薄膜的制备方式与FAPbI₃类似, 区别在于将0.5993 g PbI₂换成0.5873 g PbI₂+0.0106 g EuI₂, 配置成1.3 mol/L的Pb_{0.98}Eu_{0.02}I₂溶液.

2.3 薄膜表征

为分析FAPbI₃薄膜的变化特征, 本研究通过紫外-

可见分光光度计(UV-2450; SHIMADZU)和X射线衍射仪(XRD; 3kW/Bruke D8 ADVANCE Da Vinci)进行测试. 吸收动力学曲线是通过测量样品780 nm处的光吸收强度随时间变化的相对幅度获得的, 相对变化幅度 $\text{percent} = I/I_0 \times 100\%$, 其中 I_0 为初始吸收强度, I 为不同温度作用时间下的吸收强度. 为了避免测试过程水氧等外界环境因素的影响, 在薄膜上方旋涂了一层疏水性二甲基硅油, 并覆盖一层0.15 mm厚的载玻片.

3 结果和讨论

如图1(a)紫外-可见吸收光谱所示, FAPbI₃的 α 相在~820 nm以下范围内具有连续光吸收; 而对于 δ 相而言, 其吸收边在410 nm左右, 且在380 nm左右有一强吸收峰. 对于 α 相FAPbI₃来说, 由于铅碘八面体以点共享的方式构成连续的三维骨架, Pb 6s和I 5p反键耦合构成的价带顶和Pb 6p构成的导带底, 具有约1.48 eV的直接带隙. 当外界老化条件导致铅碘八面体由点共享向面共享转变时, 由于三维骨架连续性被破坏, 同时面共享的一维链状排列导致铅碘键长拉伸, 弱化Pb 6s和I 5p反键耦合, 价带顶位置下降, 因此 δ 相FAPbI₃表现出较大的光学带隙, 在可见光范围不具有光电活性.

本研究进一步对不同温度条件下 α 相FAPbI₃钙钛矿薄膜的相变行为进行了表征. 将钙钛矿薄膜置于20°C, 40°C, 80°C, 120°C下持续控温进行老化, 如图S1所示, 在20°C和40°C条件下, 薄膜分别于40和450 h后完全由黑色转变成透明状; 在80°C条件下, 在680 h后薄膜仍然保持黑色; 在120°C条件下, 450 h后薄膜表面逐渐有黄色相析出. 通过紫外-可见吸收光谱和X射线衍射仪对薄膜光吸收性质和结构性质进行跟踪表征. 不同温度下FAPbI₃钙钛矿光吸收强度随老化时间的变化如图1(b)所示, 结合图1(c), (d)和S2(a)可以看出, 当温度低于80°C时, 随着老化时间延长, 吸收曲线在380 nm处出现不同强度的 δ 相吸收峰. 在20°C和40°C条件下, 吸收强度分别在50和340 h后下降至初始强度的50%.

同时, 图2(a)和(b)中X射线衍射谱的结果表明, 随着老化过程持续, 位于14.1°处的 α 相{001}面主峰峰值逐渐降低, 而位于11.8°附近 δ 相的峰值逐渐增强, 且整个过程几乎没有PbI₂相生成(XRD, $2\theta=12.8^\circ$), 说明温度低于80°C时, FAPbI₃的不稳定性主要来源于立方 α

图 1 (网络版彩图) FAPbI₃ 的紫外-可见吸收光谱和不同温度条件下的相变行为. (a) α -FAPbI₃, δ -FAPbI₃, PbI₂ 的紫外-可见吸收光谱; (b) α -FAPbI₃ 光吸收(780 nm 处)在 20°C, 40°C, 80°C 和 120°C 下的衰减曲线; (c) α -FAPbI₃ 在 20°C 下老化 0, 20, 40, 60, 80, 100 h 的紫外可见-吸收光谱; (d) α -FAPbI₃ 在 80°C 下老化 0, 160, 260, 340, 450, 540, 680 h 的紫外-可见吸收光谱

Figure 1 (Color online) UV-vis absorption spectrum of FAPbI₃ and phase transition behavior under different temperature conditions. (a) UV-vis absorption spectrum at 780 nm of α -FAPbI₃, δ -FAPbI₃, PbI₂; (b) attenuation curve of α -FAPbI₃ at 20°C, 40°C, 80°C and 120°C; (c) UV-vis absorption spectrum of α -FAPbI₃ aged 0, 20, 40, 60, 80, 100 h at 20°C; (d) UV-vis absorption spectrum of α -FAPbI₃ aged 0, 160, 260, 340, 450, 540, 680 h at 80°C.

相到六方 δ 相的相转变, 且随温度降低这种相转变具有愈发加快的趋势. 当老化温度为 80°C 时, 随老化时间延长吸收强度反而有所增加, 在 680 h 后增长至初始强度的 1.2 倍; 当温度为 120°C 时, 吸收强度略有降低, 但在 680 h 内仍可保持初始强度的 80%. 结合对应温度条件下的紫外-可见吸收光谱可看出(图 1(d) 和 S2(b)), 80°C 时曲线形状基本未发生变化, 经过 680 h 持续作用后仍能保持完整的立方钙钛矿相吸收, 结合图 2(c) 中 XRD 结果可知, 该温度条件对 FAPbI₃ 的热退火而导致薄膜结晶性提高, 因此表现出随时间略微增加的光吸收性质. 而 120°C 长期老化后吸收曲线在对应于 PbI₂ 的 490 nm 处存在吸收峰, 且 XRD 结果中 12.8° 处出现了

PbI₂ 的衍射峰(图 2(d)), 说明该温度长期作用下, 发生了薄膜热分解.

FAPbI₃ 在 20°C 下显示出快速固态相变行为, 在 120°C 下展现出热分解行为, 表明其稳定性主要受过冷度和离子热运动两种因素的影响. 如图 S3 所示, α 相与 δ 相之间的自由能差, $\Delta G_v = G_\alpha - G_\delta$ (G_α , G_δ 分别为 α 相和 δ 相的自由能); 当温度在相变平衡温度 T_0 时, α 相和 δ 相可以共存; 当温度高于 T_0 时, $\Delta G_v < 0$, α 相的能量更低, 在该体系下更稳定; 反之, 当温度低于 T_0 时, $\Delta G_v > 0$, δ 相的能量更低更稳定. 因此, 只有当温度低于 T_0 , 即存在一定的过冷度才会发生 $\alpha \rightarrow \delta$ 相变, 过冷度越大, ΔG_v 的值越大, 相变的驱动力越大, 越容易发生相变. 由图 S4

图 2 (网络版彩图)不同温度下FAPbI₃的XRD曲线. (a) 20°C; (b) 40°C; (c) 80°C; (d) 120°C

Figure 2 (Color online) XRD patterns of FAPbI₃ at different temperatures. (a) 20°C; (b) 40°C; (c) 80°C; (d) 120°C.

中FAPbI₃的差式扫描量热曲线可知, FAPbI₃的相转变温度为135°C. 因此在低于该温度下, 相变随温度降低持续加快. 但是, FAPbI₃中的FA离子和晶格的结合力弱, 在高温下不可避免发生有机组分挥发导致薄膜分解, 因此在120°C条件下, 经过长期老化的薄膜因热分解失去有机相变成PbI₂的而导致光吸收损失. 此外, 120°C高温作用600 h后也产生了少量δ相, 说明钙钛矿分解也可能是促使立方α相到六方δ相转变的因素之一. 分解产生的原子空位等缺陷一方面为相变的发生提供了局域原子置换位置, 另一方面导致原子扩散速率增加从而加速这一动力学过程. 如图S5, 对比20°C条件下相变发生前后的薄膜扫描电镜结果可以发现, 相变发生后除基本形貌发生变化外, 在晶界位置出现了约100 nm宽的空隙, 表明晶界作为缺陷富集区域对相变行为的发生可能具有较大的影响.

Eu²⁺的离子半径与Pb²⁺的半径值非常接近, 且具有更低的电负性, 理论上可以通过掺杂替代Pb²⁺来形成更强的B-X键来稳定钙钛矿晶格骨架. 因此, 本团队进一步研究了掺杂Eu²⁺的FAPbI₃薄膜样品的相变行为, 本文选择掺杂含量为2%的前驱体溶液制备相稳定性测试的样品. 由图S6可知, 掺杂含量为1%的前驱体溶液制备的薄膜为黄色, 说明未形成具有光电活性的黑色α相; 同时掺杂含量为4%的前驱体溶液为黄绿色悬浊液, 说明EuI₂粉末未完全溶解, 因此无法使用这两种掺杂含量进行稳定性测试. 在室温20°C条件下老化100 h, 如图S7所示, 相同条件下的FAPbI₃薄膜已经完全变为黄色透明状, 而掺杂Eu²⁺的薄膜仍保持黑色状态. 图3(a)和(b)为两种薄膜老化前后的紫外可见光吸收光谱和光致荧光谱图. 对比两种类型薄膜的紫外可见光吸收谱图可以看出, 纯FAPbI₃薄膜在老化100 h的

图 3 (网络版彩图) FAPbI₃薄膜(a)与掺杂Eu²⁺薄膜(b)的UV-vis和PL谱; (c) 掺杂薄膜Eu 3d的XPS谱

Figure 3 (Color online) UV-vis absorption spectra and PL spectra of FAPbI₃ (a) and Eu²⁺ doped films (b); (c) Eu 3d XPS patterns of doped films.

过程中, 吸收边强度逐渐降低并接近消失, 而相同条件下掺杂Eu²⁺的薄膜在吸收边位置仍可保持较强的光吸收. 从PL谱中可以看出, 与掺杂Eu²⁺的薄膜相比, 纯

FAPbI₃薄膜老化100 h后发光强度急剧下降, 说明纯FAPbI₃的 α 相稳定性差. 同时从XRD谱图(图S8)中可以看出, 纯FAPbI₃薄膜 α 相对应的衍射峰基本消失, 说明已完全转变成了 δ 相, 而掺杂Eu²⁺的薄膜依然存在较强 α 相的衍射峰. 图3(c)为掺杂薄膜Eu 3d_{3/2}和Eu 3d_{5/2}的XPS曲线, Eu³⁺ 3d_{3/2}, Eu²⁺ 3d_{3/2}, Eu³⁺ 3d_{5/2}, Eu²⁺ 3d_{5/2}峰值分别位于1164, 1154, 1134, 1124 eV处, 可以看出在只掺入Eu²⁺的情况下, 同时检测出了Eu³⁺的信号峰, 说明体系中发生了电荷转移.

如图4所示, 本研究进一步对掺杂和非掺杂FAPbI₃薄膜的Pb和I进行XPS表征. 图4(a)为Pb 4f_{7/2}和Pb 4f_{5/2} XPS曲线, Pb²⁺ 4f_{7/2}, Pb⁰ 4f_{7/2}, Pb²⁺ 4f_{5/2}, Pb⁰ 4f_{5/2}峰值分别位于143, 141, 138, 136 eV处. 可以看出, 纯FAPbI₃薄膜老化后出现了Pb⁰峰, 而掺杂Eu²⁺薄膜只出现Pb²⁺峰, 说明FAPbI₃老化会产生Pb⁰缺陷, 而Eu²⁺掺入可以避免Pb⁰的产生^[32]. 图4(b)为I 3d_{3/2}和I 3d_{5/2} XPS曲线, 可以看出纯FAPbI₃薄膜老化后I峰位向左偏移, 价态升高而掺杂Eu²⁺薄膜I峰位不变, 说明FAPbI₃老化后体系中碘也有电荷转移的现象, 这种电荷转移可能导致体系中I⁰的产生而进一步形成I空位. 上述结果表明, Eu²⁺掺杂的FAPbI₃可以避免体系中Pb⁰和I空位的形成. 由于Pb⁰是一种主要的深能级缺陷, 严重降低钙钛矿器件的光电性能; 而I空位则会加速钙钛矿分解从而诱发相变通道. 因此, Eu²⁺掺杂后FAPbI₃薄膜内部缺陷的消除可能是相稳定性提高的原因. 此外, 在进行XPS分析时给出了各元素的参数值(表S1), 其中面积(Area)的比为各元素的含量比, 因此可以看出Eu的实际含量为1.85%.

4 结论

本文研究了FAPbI₃在20°C–120°C温度范围中的相变行为, 发现其相稳定性主要受过冷度和离子热运动两种因素的影响, 在80°C展示出的相稳定性明显高于20°C条件下的结果. 这一结果表明, 对FAPbI₃薄膜及其器件的稳定性的评价不仅需要考虑加热条件下的加速老化实验结果, 其室温条件下的相稳定性行为也非常重要. 与传统A位掺杂和X位掺杂方法不同, 本文发现通过B位掺杂, 在FAPbI₃钙钛矿中掺入Eu²⁺来替代Pb²⁺, 可显著提高其 α 相的稳定性, 掺杂后FAPbI₃薄膜内部缺陷的消除可能是相稳定性提高的主要原因.

图 4 (网络版彩图) FAPbI₃ (上)和掺杂Eu²⁺薄膜(下)的Pb 4f能级(a)和I 3d能级(b)的XPS谱

Figure 4 (Color online) XPS spectrum of Pb 4f (a) and I 3d (b) of FAPbI₃ (up) and Eu²⁺ doped (down) films.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://physcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat Photon*, 2014, 8: 506–514
- 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
- Dong Q, Fang Y, Shao Y, et al. Electron-hole diffusion lengths >175 μm in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals. *Science*, 2015, 347: 967–970
- Miyata A, Mitioglu A, Plochocka P, et al. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nat Phys*, 2015, 11: 582–587, arXiv: 1504.07025
- Wang K H, Zhu B S, Yao J S, et al. Chemical regulation of metal halide perovskite nanomaterials for efficient light-emitting diodes. *Sci China Chem*, 2018, 61: 1047–1061
- Peng M, Wen W, Chen S, et al. Organolead trihalide perovskite materials for efficient light emitting diodes. *Sci China Chem*, 2016, 59: 653–658
- Lin P, Chen H, Wei Z, et al. Continuous-flow synthesis of doped all-inorganic perovskite nanocrystals enabled by a microfluidic reactor for light-emitting diode application. *Sci China Mater*, 2020, 63: 1526–1536
- Tu Y G, Xu G N, Yang X Y, et al. Mixed-cation perovskite solar cells in space. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2019, 62: 974221

- 9 Xie X C. Perovskite solar cells fly in the sky. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2019, 62: 974220
- 10 Dualah A, Gao P, Seok S I, et al. Thermal behavior of methylammonium lead-trihalide perovskite photovoltaic light harvesters. *Chem Mater*, 2014, 26: 6160–6164
- 11 Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, et al. Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 982–988
- 12 Conings B, Drijkoningen J, Gauquelin N, et al. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1–8
- 13 Juarez-Perez E J, Ono L K, Qi Y. Thermal degradation of formamidinium based lead halide perovskites into *sym*-triazine and hydrogen cyanide observed by coupled thermogravimetry-mass spectrometry analysis. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 16912–16919
- 14 Turren-Cruz S H, Hagfeldt A, Saliba M. Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. *Science*, 2018, 362: 449–453
- 15 Limpamanoch P, Rujisamphan N, Kumnorkaew P, et al. Understanding effects of cesium in $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ for stabilizing $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3/\text{CsPbI}_3$ interface under UV illumination. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 12117–12125
- 16 Kim G, Min H, Lee K S, et al. Impact of strain relaxation on performance of α -formamidinium lead iodide perovskite solar cells. *Science*, 2020, 370: 108–112
- 17 Jeong M, Choi I, Go E, et al. Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss. *Science*, 2020, 369: 1615–1620
- 18 Lu H, Liu Y, Ahlawat P, et al. Vapor-assisted deposition of highly efficient, stable black-phase FAPbI_3 perovskite solar cells. *Science*, 2020, 370: eabb8985
- 19 Kim M, Kim G H, Lee T K, et al. Methylammonium chloride induces intermediate phase stabilization for efficient perovskite solar cells. *Joule*, 2019, 3: 2179–2192
- 20 Green M A, Dunlop E D, Hohl-Ebinger J, et al. Solar cell efficiency tables (version 56). *Prog Photovolt Res Appl*, 2020, 28: 629–638
- 21 Liu Y, Akin S, Hinderhofer A, et al. Stabilization of highly efficient and stable phase-pure FAPbI_3 perovskite solar cells by molecularly tailored 2D-overlayers. *Angew Chem*, 2020, 132: 15818–15824
- 22 Huang H, Wu L, Wang Y, et al. Facile synthesis of FAPbI_3 nanorods. *Nanomaterials*, 2020, 10: 72
- 23 Zhang T, Xu Q, Xu F, et al. Spontaneous low-temperature crystallization of α - FAPbI_3 for highly efficient perovskite solar cells. *Sci Bull*, 2019, 64: 1608–1616
- 24 Min H, Kim M, Lee S U, et al. Efficient, stable solar cells by using inherent bandgap of α -phase formamidinium lead iodide. *Science*, 2019, 366: 749–753
- 25 Wang Y, Wu T, Barbaud J, et al. Stabilizing heterostructures of soft perovskite semiconductors. *Science*, 2019, 365: 687–691
- 26 Han Q, Bae S H, Sun P, et al. Single crystal formamidinium lead iodide (FAPbI_3): Insight into the structural, optical, and electrical properties. *Adv Mater*, 2016, 28: 2253–2258
- 27 Pang S, Hu H, Zhang J, et al. $\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbI}_3$: An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells. *Chem Mater*, 2014, 26: 1485–1491
- 28 Kim G, Min H, Lee S U, et al. Impact of strain relaxation on performance of α -formamidinium lead iodide perovskite solar cells. *Science*, 2020, 370: 108–112
- 29 Kumar M H, Dharani S, Leong W L, et al. Lead-free halide perovskite solar cells with high photocurrents realized through vacancy modulation. *Adv Mater*, 2014, 26: 7122–7127
- 30 Uchida R, Binet S, Arora N, et al. Insights about the absence of Rb cation from the 3D perovskite lattice: Effect on the structural, morphological, and photophysical properties and photovoltaic performance. *Small*, 2018, 14: 1802033
- 31 Koh T M, Krishnamoorthy T, Yantara N, et al. Formamidinium tin-based perovskite with low E_g for photovoltaic applications. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 14996–15000
- 32 Wang L, Zhou H, Hu J, et al. A Eu^{3+} - Eu^{2+} ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells. *Science*, 2019, 363: 265–270

Phase transition stability of formamidine (FA)-based perovskite films

SUN QiuYu[†], KONG WeiYu[†], ZHANG CaiYi & YANG XuDong^{*}

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

Owing to their remarkable power conversion efficiencies and thermal stability at high temperature, FAPbI₃ solar cells are one of the hot topics in photovoltaic field. However, α -FAPbI₃ shows poor phase stability at room temperature that photoactive α -phase will gradually transform to non-photoactive δ -phase, which limits the development of FAPbI₃ solar cells. We study the phase change behavior of FAPbI₃ films at various temperatures, and find that the phase stability is affected by the sub-cooling degree and atomic migration rate. The phase stability at 80°C is significantly better than the result at 20°C. In contrast to A site or X site doping strategy, we effectively enhance the stability of photoactive α -FAPbI₃ by substituting Pb²⁺ with the Eu²⁺ on B site, and find that the optical absorption spectrum, lattice diffraction peaks, photoluminescence and other structure and optical characteristics of the doped film samples have been significantly improved, indicating that the B-site doping can effectively improve the stability of the photoelectric active α -phase of FAPbI₃. This work provides the new ideas to improve the phase stability of α -FAPbI₃.

perovskite, solar cells, phase stability, Eu doping

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

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0490](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0490)