

CsPbI₂Br 薄膜的双源共蒸原位 GIWAXS 研究

张君瀚^{1,2} 何丙辰¹ 苏圳煌¹ 王晨越¹ 符美荣^{1,2} 高兴宇^{1,3}

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(中国科学院大学 北京 100049)

3(中国科学院上海高等研究院 上海 201204)

摘要 钙钛矿薄膜的制备工艺对薄膜质量及其器件性能有重要影响。利用同步辐射掠入射广角 X 射线散射 (Grazing-Incidence Wide Angle X-ray Scattering, GIWAXS) 原位监测钙钛矿薄膜的生长过程, 对于优化制备工艺具有重要的指导意义。关于溶液法制备的钙钛矿薄膜, 原位 GIWAXS 研究已取得显著的进展, 然而真空蒸镀法却一直缺乏专门的原位表征系统。为此, 开发了一款双源共蒸真空系统, 该系统的真空度、运动精度、衍射接收角度等各项指标都满足同步辐射线站的 GIWAXS 原位实验要求。基于该系统, 在上海光源衍射线站采用 GIWAXS 观测了基底温度分别为 25 °C 和 85 °C 时双源共蒸 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜沉积、退火的过程。实验结果表明: 基底预加热至 85 °C, 有利于在沉积过程中先形成高结晶度的 PbI₂, 从而在退火过程中促进钙钛矿的形成。在 85 °C 基底上沉积后, 380 °C 退火最终形成纯净且具有良好取向的黑相 CsPbI₂Br。相较于 25 °C 基底, 85 °C 基底钙钛矿的结晶质量有明显提升。该双源共蒸系统与 X 射线光电子能谱和紫外光电子能谱测试真空系统串联进行原位光电子能谱测量, 结果证实了黑相 CsPbI₂Br 的成功制备。该研究为优化钙钛矿蒸镀工艺提供了重要依据和新的思路。

关键词 全无机 CsPbI₂Br 钙钛矿, 双源共蒸, 原位 GIWAXS

中图分类号 TL99

DOI: 10.3724/j.0253-3219.2026.hjs.49.250073

CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2026.49.250073

An in situ GIWAXS study of dual-source co-evaporation of CsPbI₂Br thin films

ZHANG Junhan^{1,2} HE Bingchen¹ SU Zhenhuang¹ WANG Chenyue¹ FU Meirong^{1,2} GAO Xingyu^{1,3}

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

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

3(Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

Abstract [Background] Perovskite film fabrication techniques have a significant impact on film quality and device performance. While in situ synchrotron-based Grazing-Incidence Wide Angle X-ray Scattering (GIWAXS) has made significant progress in solution-processed perovskite films, the study of vacuum evaporation techniques still lacks a dedicated in situ characterization system. [Purpose] This study aims to investigate the crystallization process of dual-source co-evaporated CsPbI₂Br perovskite films using in situ GIWAXS. [Methods] Firstly, a customized dual-source co-evaporation vacuum system was developed for in situ GIWAXS experiments at synchrotron beamlines with vacuum level (6.7×10^{-7} Pa), motion precision (5 μ m) and angular precision (0.01°). Then, this system was installed at

国家自然科学基金(No.12075303, No.11675252, No.U1632265)资助

第一作者: 张君瀚, 男, 1998 年出生, 2020 年毕业于浙江工业大学, 现为博士研究生, 研究领域为光学

通信作者: 高兴宇, E-mail: gaoxy@sari.ac.cn

收稿日期: 2025-02-20, 修回日期: 2025-03-17

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.12075303, No.11675252, No.U1632265)

First author: ZHANG Junhan, male, born in 1998, graduated from Zhejiang University of Technology in 2020, doctoral student, focusing on optics

Corresponding author: GAO Xingyu, E-mail: gaoxy@sari.ac.cn

Received date: 2025-02-20, revised date: 2025-03-17

the X-ray diffraction beamline of Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF) to investigate the CsPbI₂Br perovskite film during its deposition at substrate temperatures of 25 °C or 85 °C followed by the annealing process. Finally, the fabricated films were characterized using in situ X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) after the evaporation vacuum system interconnected with the photoemission vacuum system for analyzing their electronic structures. **[Results]** The GIWAXS measurements results reveal that preheating the substrate to 85 °C facilitated the formation of highly crystallized PbI₂ during deposition, with its diffraction intensity approximately twice that of the perovskite black-phase. After deposition on substrates at 85 °C, an annealing at 380 °C successfully converts intermediate phases into pure black-phase CsPbI₂Br with high preferential orientations. The perovskite films deposited on substrates at 85 °C show significantly enhanced perovskite diffraction peak intensity compared to those on substrates at 25 °C. **[Conclusions]** The dual-source co-evaporation system developed in this study enables comprehensive in situ GIWAXS study of CsPbI₂Br crystallization dynamics. Results of this study provide important guidance for optimizing the evaporation deposition process of large-area perovskite films for photovoltaic applications.

Key words All-inorganic CsPbI₂Br perovskite, Dual source co-evaporation, In situ GIWAXS

随着全球能源需求的不断增长和环境保护意识的日益增强,可再生能源的开发和利用成为了当今的热点话题。太阳能作为一种清洁、可再生的能源,具有巨大的发展潜力。在各类太阳能电池技术中,钙钛矿太阳能电池作为新一代的光伏技术,因其高转换效率、低成本和易于制备等优点,成为了当前研究的热点^[1-4]。

钙钛矿太阳能电池的主要制备方法有溶液法和真空蒸镀法^[5]。溶液法是通过将钙钛矿材料溶解在溶剂中,然后通过旋涂、刮涂等方法将溶液涂覆在基底上,退火形成钙钛矿薄膜^[6-7]。这种方法具有成本低、易于操作等优点,获得了广泛应用。但制备过程中通常会用到挥发性的有机溶剂,如二甲基甲酰胺(Dimethyl formamide, DMF)、二甲基亚砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)等。这些有机溶剂不仅会导致环境污染^[8-9],而且在退火过程中,前驱体溶液中的溶剂挥发和化学反应等因素,可能导致薄膜出现缺陷和杂质,从而影响器件效率和稳定性^[10-11]。此外,退火之后残留的有机溶剂,也可能对器件性能造成不利的影响^[12-13]。

在商业化器件中,钙钛矿薄膜的面积通常超过100 cm²,为了保证器件效率,对表面粗糙度有很高的要求^[14]。溶液法制备的钙钛矿薄膜在1 cm²面积上的表面粗糙度通常约为20 nm^[15],而蒸镀法在10 cm晶圆上的粗糙度可达到5 nm^[16]。此外,蒸镀法在制备过程中无需使用有机溶剂,从而避免了环境污染问题^[17]。值得注意的是,蒸镀法也可以实现媲美溶液法的高效率。清华大学易陈谊团队通过开发新的空穴传输材料结合真空蒸镀钙钛矿薄膜,实现了高达26.21%的认证效率^[18]。另一方面,有机-

无机杂化钙钛矿虽然效率较高,但是其热稳定性较差,特别是其中的有机组分在高温下容易分解^[19]。相比之下,无机钙钛矿(如CsPbI₂Br)具有优越的热稳定性^[20-21]。CsPbI₂Br的带隙约为1.9 eV^[22],载流子迁移率高达2 574 cm²·V⁻¹·s⁻¹^[23],在光伏器件中具有很大的应用潜力。根据目前的报道,基于CsPbI₂Br钙钛矿的器件的光电转换效率(Photon-to-electron Conversion Efficiency, PCE)最高可达18.14%^[24]。因此,有必要开展高质量CsPbI₂Br钙钛矿薄膜的真空蒸镀研究。

提高钙钛矿薄膜的结晶质量是提升器件性能的重要方式^[25],这要求我们对钙钛矿的结晶、生长过程有完整的观测与研究。同步辐射掠入射广角X射线散射(Grazing-Incidence Wide Angle X-ray Scattering, GIWAXS)具有高分辨率和高灵敏度等优点^[26-27]。通过GIWAXS表征,可以获取钙钛矿薄膜的晶体结构、晶格常数和取向分布等信息,从而评估薄膜的结晶效果^[28]。此外,GIWAXS还可以实现原位表征,即在制备过程中实时监测薄膜的生长和结晶过程^[29-30]。这对于优化制备工艺、提高薄膜的结晶效果具有重要意义,为解析钙钛矿结晶动力学提供了革命性工具。钙钛矿溶液制备法已经有了较为成熟的GIWAXS原位旋涂表征系统,并取得了很多成果。北京大学赵清和周欢萍团队将二甲基脲(DMU)引入碘化铅(PbI₂)前体溶液,实现了 α -FAPbI₃结晶的纯化相变路径,通过GIWAXS研究揭示了DMU在 α -FAPbI₃结晶的纯化相变路径中的作用,发现这种多功能分子能够设计出可渗透的多孔PbI₂薄膜,并通过在钙钛矿的退火过程中形成完整的 δ 相来调控钙钛矿的结晶^[31]。清华大学易陈谊团

队开发了乙内酰脲(Hydantoin)用于调节钙钛矿薄膜结晶,用原位 GIWAXS 证明了 Hydantoin 多种官能团对钙钛矿前驱体的协同作用,成功抑制了溶剂中间相及 δ 相钙钛矿的生成,形成了钙钛矿光学活性相具有高结晶度且集中面外取向的钙钛矿膜^[32]。

但是针对钙钛矿的蒸镀制备工艺,如双源共蒸过程,由于其需要较高的真空环境,所用系统较为复杂。为此,本研究依托上海光源的 BL14B 线站,开发了一套双源共蒸真空系统,将 GIWAXS 技术应用于无机钙钛矿薄膜双源共蒸工艺的原位研究,实现了对 CsPbI₂Br 薄膜生长过程中晶格微观尺度的原位

演化过程的精准捕捉,通过建立蒸镀参数-结晶动力学的定量映射关系,可为大面积钙钛矿热蒸镀制备工艺优化提供理论指导。

1 双源共蒸真空系统

图 1(a)为钙钛矿薄膜的 GIWAXS 测试原理示意图。如图 1(b)所示,我们开发的一套双源共蒸系统,可以安装在同步辐射线站上测试原位 GIWAXS。这套系统操作简便、精度高,尽可能真实地还原了商业化真空制备的环境和过程。

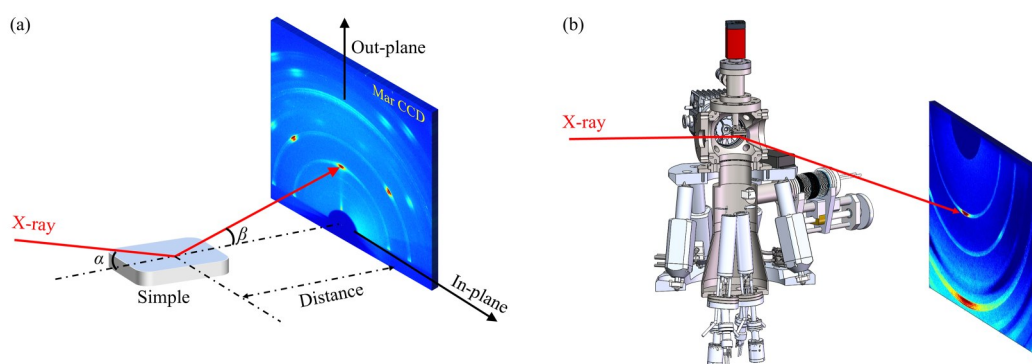


图1 同步辐射掠入射广角X射线散射实验(a)和用于原位GIWAXS实验的双源共蒸系统(b)示意图(彩图见网络版)
Fig.1 Schematic diagrams of synchrotron-based grazing-incidence wide-angle X-ray scattering experiment (a), and schematic diagram of the dual-source co-evaporation vacuum system for in situ GIWAXS experiments (b) (color online)

图2是原位双源共蒸真空系统搭建在上海光源衍射线站的实物图^[26]。真空腔体架在六自由度平台上,如图2(b)所示。六自由度平台可以调节6个支撑电机的长度,从而调整样品的 x 、 y 、 z 坐标以及 α 、 β 、 γ 倾角。搭配高精度的倾角仪,其坐标精度可达 $5\ \mu\text{m}$,角度精度可达 0.01° 。

如图1(b)所示,同步辐射X射线从入射铍窗进入腔体照射至薄膜样品表面,然后衍射信号从较大的出射铍窗投射至二维面探测器。铍窗厚度均为 $100\ \mu\text{m}$,在满足 $6.7\times 10^{-7}\ \text{Pa}$ 的超高真空(Ultra-high Vacuum, UHV)的前提下,可以高效透过实验采用的 $10\ \text{keV}$ 的X射线。其中,出射铍窗的直径为 $25\ \text{mm}$,水平接收角 60° ,竖直接收角 30° 。在使用 $10\ \text{keV}$ 的同步辐射X射线时,铍窗出射角对应的最大 $q_{\text{max}}\approx 26.2\ \text{nm}^{-1}$,使用 $18\ \text{keV}$ 时, $q_{\text{max}}\approx 47.3\ \text{nm}^{-1}$ 。钙钛矿(100)、(110)、(111)面的衍射环的 q 通常分别约等于 $10.0\ \text{nm}^{-1}$ 、 $14.1\ \text{nm}^{-1}$ 和 $17.3\ \text{nm}^{-1}$,均在接收范围内^[33]。

用于蒸镀样品的蒸发系统,由两个分子束外延

(Molecular Beam Epitaxy, MBE)蒸发源组成,如图2(d)所示。实验所需的加热温度低于 $400\ ^\circ\text{C}$,而MBE蒸发源的加热温度最高可达 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$,可以满足大多数钙钛矿的蒸镀需求。图2(e)所示的晶振型膜厚监测器可以精确测量MBE蒸发源的蒸发速率,精度可达 $0.01\ \text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。搭配线性驱动,可以在不用的时候退出蒸镀路线,避免干扰蒸镀。原位实验时样品表面朝下,放置在样品架的卡槽内。卡槽带有加热功能,最高可加热至 $500\ ^\circ\text{C}$ 。卡槽底部的温度由PT100测温头探测,探测范围 $0\sim 500\ ^\circ\text{C}$,精度 $\pm 0.5\ ^\circ\text{C}$ 。卡槽两侧的铜片压紧样品托,使其与卡槽底部紧密接触,金属良好的传热性保证了探测温度与薄膜温度的一致性。该真空系统采用的真空规的量程为 $1.3\times 10^5\sim 6.7\times 10^{-7}\ \text{Pa}$,监测范围覆盖了常压到超高真空,足以应对热蒸发制备钙钛矿的工业需求。图2中真空系统还配有快速进样腔(Loadlock)和活动真空传样杆,快速进样腔可以一次放入4个基底样品,传样杆可以将选定基底样品在不破坏真空条件下传送到实验样品台上,可以提高实验效率。

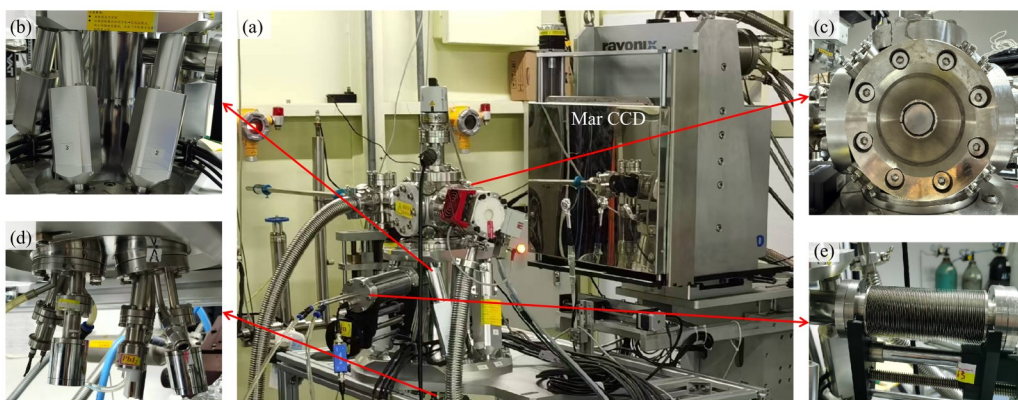


图2 双源共蒸原位GIWAXS实验系统照片(彩图见网络版) (a) 系统整体布局及关键部件的放大视图, (b) 六自由度定位平台, (c) 入射铍窗, (d) MBE蒸发源, (e) 可伸缩石英晶振微天平

Fig.2 Photographs of the dual-source co-evaporation system for in situ GIWAXS experiments (color online) (a) Overall setup and magnified views of critical components, (b) Six-degree-of-freedom positioning stage, (c) Incident beryllium window, (d) MBE evaporation source, (e) Retractable quartz crystal microbalance

2 实验和结果讨论

2.1 样品制备过程

依次用清洗剂、去离子水和无水乙醇在超声波浴中清洗氟掺杂二氧化锡(Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)导电玻璃, 用氮气吹干后, 置于紫外-臭氧(UV-ozone)清洗机中处理 20 min。然后把 FTO 玻璃两端用钼片压在金属样品托上并点焊钼片固定在样品托上。将样品托放入蒸镀腔, 调节 6 个电机, 使样品的入射角为 0.3° 。根据文献报道, 溶液法 CsPbI₂Br 制备基底需预加热至 80°C 并经过在 350°C 的退火才能得到理想钙钛矿薄膜^[34]。为了保证原位实验的效率, 我们提前摸索了不同的预加热

和退火温度, 并采用 GIWAXS 检测所制备薄膜的质量, 最终确定最佳的预加热温度为 85°C , 最佳的退火温度则为 380°C 。作为对比, 原位实验首先在 FTO 基底为室温(25°C)时进行, 然后加热两个 MBE 蒸发源, 使 CsBr 和 PbI₂ 以相同的摩尔比沉积在 FTO 基底上。PbI₂ 的蒸发速率为 $0.2\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, 蒸发 1 500 s 后, 基底开始升温至 380°C 。整个过程使用我们实时采集的 GIWAXS 进行原位监测。实验完成后换上另一个相同的样品, 基底预加热至 85°C , 重复以上步骤。

2.2 GIWAXS 原位实验结果与讨论

图 3 是基底 25°C 的样品在不同时刻的 GIWAXS 图。从图 3 可以清晰地看出, 0 s 时,

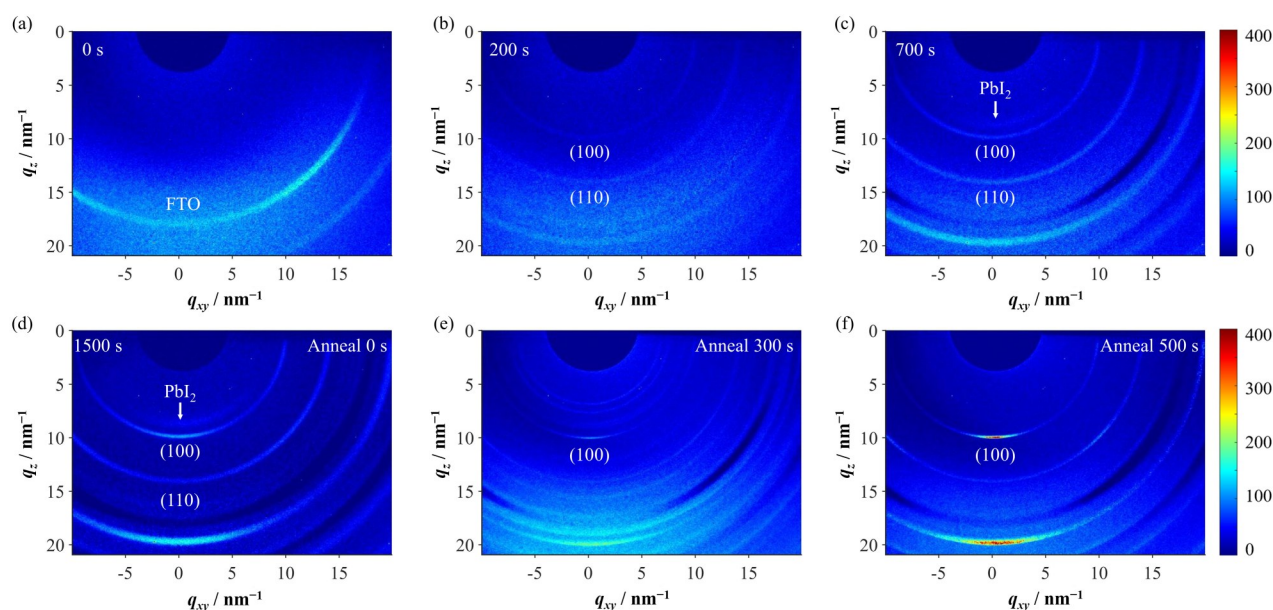


图3 25°C 基底不同时刻的GIWAXS图(彩图见网络版)

Fig.3 GIWAXS patterns of the film deposited on the substrate at 25°C at different time points (color online)

$q=18 \text{ nm}^{-1}$ 处是基底 FTO 的衍射环。随着 CsBr 和 PbI₂ 的沉积 200 s, 如图 3(b) 所示, 基底的 FTO 信号明显变弱, 在 $q=10 \text{ nm}^{-1}$ 处已经隐约出现了 CsPbI₂Br (100) 晶面的衍射环。继续沉积至 700 s, 如图 3(c) 所示, 在 $q=9 \text{ nm}^{-1}$ 处有非常微弱的 PbI₂ 衍射环(白色箭头所指)。沉积 1 500 s 后, 如图 3(d) 所示, CsPbI₂Br 的信号有所增强, 且形成了较为明显的面外取向, PbI₂ 衍射环无明显变化, 此时退火。退火 300 s 后, 如图 3(e) 所示, 此时 CsPbI₂Br 的信号明显变弱, 并且在 $q=7\sim 20 \text{ nm}^{-1}$ 范围内出现多个衍射环, 说明部分钙钛矿发生了分解。退火 500 s 后, 如图 3(f) 所示, 重新形成了纯净且有明显的面外取向的钙钛矿相。

图 4 是基底 85 °C 的样品在不同时刻的 GIWAXS 图。从图 4 可以清晰地看出, 0 s 时, $q=18 \text{ nm}^{-1}$ 处是基底 FTO 的衍射环。随着 CsBr 和 PbI₂

的沉积 200 s, 如图 4(b) 所示, 基底的 FTO 信号明显变弱, 在 $q=10 \text{ nm}^{-1}$ 处已经出现了明显的钙钛矿 (100) 晶面衍射环, 强度明显高于 25 °C。并且在 $q=9 \text{ nm}^{-1}$ 处出现了取向较为集中的 PbI₂ 信号。继续沉积至 700 s, 如图 4(c) 所示, 钙钛矿信号略有增强, 同时 PbI₂ 信号显著增强。沉积 1 500 s 后, 如图 4(d) 所示, CsPbI₂Br 的信号未观察到显著变化, 但 PbI₂ 的信号强度明显增强, 同时取向更为集中, 并且在 $q=7 \text{ nm}^{-1}$ 处观察到 CsBr 信号, 此时开始退火。退火 300 s 后, 如图 4(e) 所示, 此时 25 °C 基底会出现多个杂相, 而 85 °C 基底只有 $q=7 \text{ nm}^{-1}$ 处出现强烈且纯净的 δ 相信号, 钙钛矿、PbI₂、CsBr 的信号难以分辨, 都转换为了 δ 相。退火 500 s 后, 如图 4(f) 所示, δ 相消失, 纯净且有明显面外取向的钙钛矿相重新出现, 且衍射强度显著高于 25 °C。整个过程中各个信号的强度和变化程度, 均高于 25 °C 基底的工艺条件。

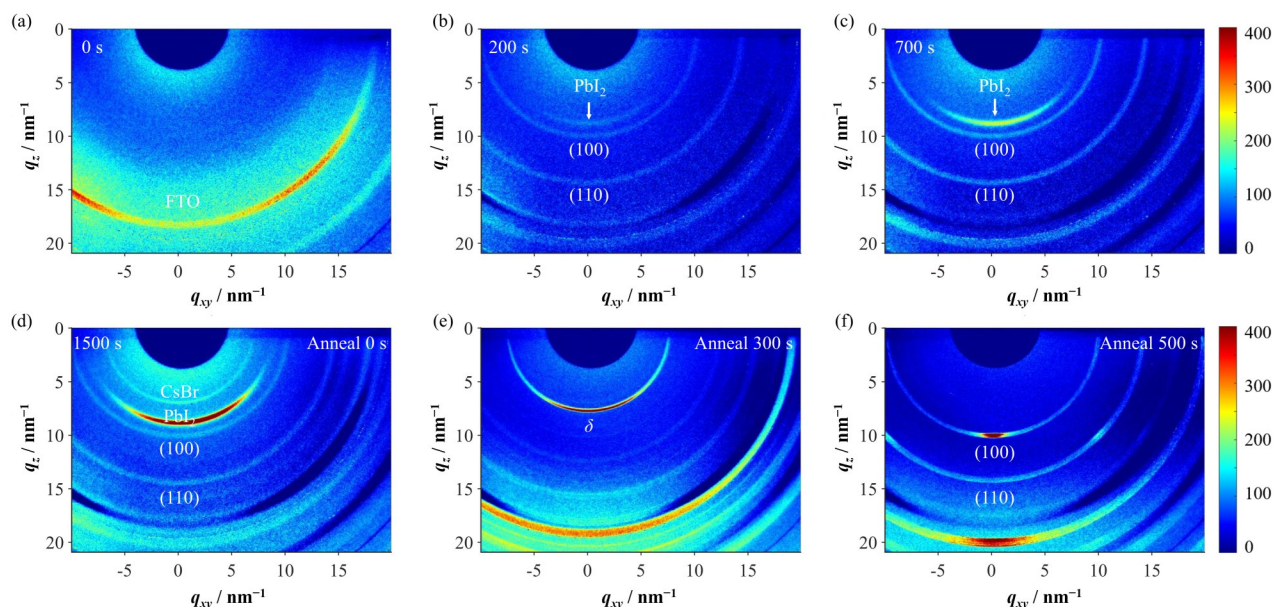


图 4 85 °C 基底不同时刻的 GIWAXS 图(彩图见网络版)

Fig.4 GIWAXS patterns of the film deposited on the substrate at 85 °C at different time points (color online)

为了更为定量地分析各个相的衍射强度变化, 分别对两个样品全过程的 GIWAXS 图进行 $0^\circ\sim 180^\circ$ 径向积分生成一维 q -强度曲线。图 5(a) 和 (b) 分别为 25 °C 和 85 °C 基底的一维 q -强度曲线随时间的变化, 而图 5(c~e) 则是 PbI₂、 δ 相和钙钛矿 (100) 晶面衍射峰的面积随时间的变化。从图 5(a) 可以看出, 25 °C 基底在沉积阶段, 钙钛矿信号快速增强, PbI₂ 信号强度缓慢增加, 而其它相的信号很微弱, 几乎不可见。1 500 s 开始退火, 在退火过程中, 钙钛矿信号减弱, 直至消失。PbI₂ 信号先缓慢增加, 再缓慢减小。 δ 相在退火 300 s 以后才出现并快速增加。退火 300 ~ 500 s 阶段, 钙钛矿信号重新出现并快速增强, 并在

退火 500 s 时达到最大值。PbI₂ 和 δ 相则逐渐降低, 并在退火 500 s 时完全消失。图 5(b) 所示的 85 °C 基底在沉积阶段, 钙钛矿信号先快速增强, 在 700 s 时达到顶峰, 然后逐渐降低。PbI₂ 信号快速增加, 在 1 500 s 沉积结束的时刻, 强度约为钙钛矿相的两倍。1 500 s 开始退火, 在退火过程中, 钙钛矿和 PbI₂ 信号快速减弱至难以分辨。同时 δ 相信号快速增强, 大约在退火 300 s 时开始降低。退火 300 ~ 500 s 阶段, 钙钛矿信号重新出现并快速增强, 并在退火 500 s 时达到最大值。PbI₂ 先缓慢增加再快速降低, δ 相则快速降低, 二者在退火 500 s 时完全消失。这些衍射峰面积的变化可以更定量地在图 5(c)、(d) 中反映。

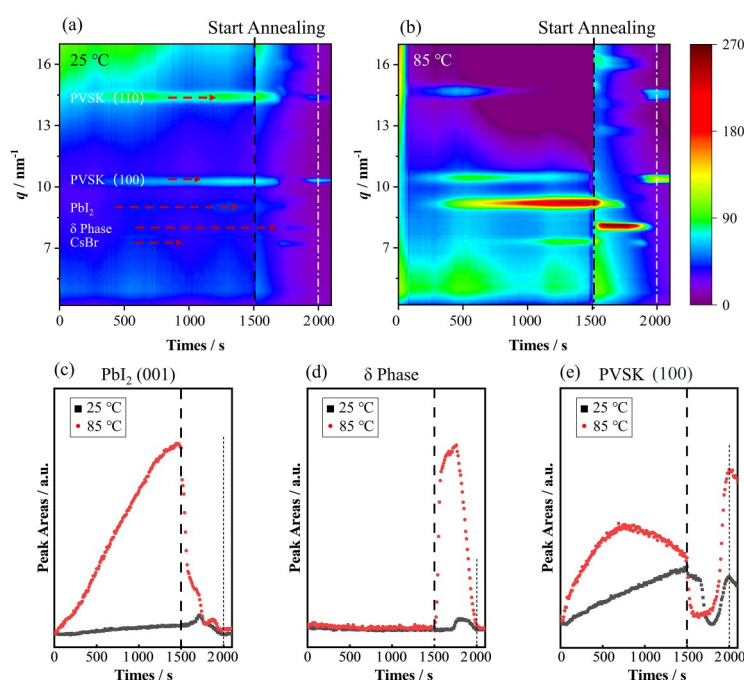


图5 钙钛矿薄膜原位GIWAXS积分图在蒸镀和退火过程中随时间的演化,基底温度分别为25 °C (a)和85 °C (b);蒸镀和退火过程中 PbI_2 (001) (c)、 δ 相(d)和钙钛矿(100) (e)晶面衍射峰的峰面积随时间的变化(彩图见网络版)

Fig.5 Evolution of in situ GIWAXS integrated patterns during evaporation and annealing at substrate temperatures of 25 °C (a) and 85 °C (b); evolution of the peak area for PbI_2 (001) (c), δ -phase (d), and perovskite (100) (e) crystal plane diffraction peaks during the process (color online)

对比25 °C和85 °C基底样品的生长过程,可以看出其中的 PbI_2 的变化过程有显著差异,85 °C基底样品具有明显更强的 PbI_2 信号,这可能是导致薄膜结晶质量差异的重要原因。在溶液法制备过程中, PbI_2 的结晶过程被认为有着重要的作用,钙钛矿的结晶通常从 Pb-I 骨架开始,在前体溶液中形成纳米级成核中心^[32]。两步旋涂法在提升钙钛矿薄膜质量时,通常从第一步旋涂制备 PbI_2 层入手。武汉大学方国家团队用五氟苯胺三氟甲烷磺酸盐(Pentafluoroanilinium Triflate, PFAT)调控 PbI_2 膜的成核和结晶,形成高结晶度且多孔的 PbI_2 层,为第二步旋涂时铵盐的渗透创造条件,使钙钛矿的生长具有择优取向、晶粒增大、缺陷减少^[35]。或者研究者通常针对溶液法中钙钛矿结晶速度过快而采用减缓结晶速率来抑制缺陷产生,中国科学技术大学胡芹团队用胍甲酸甲酯(Methyl Carbazate, MeC)增加成核位点、抑制快速结晶,从而提高结晶质量^[36]。苏州大学王照奎团队使用甲基苯基亚砷(Methyl Phenyl Sulfoxide, MPSO)减慢中间相的形成,显著提高结晶质量^[37]。

蒸镀法可以精准地将CsBr和 PbI_2 摩尔比控制在1:1范围附近,从而使CsBr和 PbI_2 趋向于层叠式的交替沉积,确保了两者充分接触并反应。同时,蒸发速率较为缓慢,可以使反应更加充分。基于这些

优势,无论基底25 °C还是85 °C,在380 °C退火后,都获得了纯净且有明显面外取向的钙钛矿。整个过程中,85 °C基底的信号强度都明显高于25 °C,说明基底适当预加热有利于提升 CsPbI_2Br 钙钛矿薄膜的结晶质量。因此,原位实验与我们前期准备工作结论一致,双源共蒸制备高质量的 CsPbI_2Br 钙钛矿薄膜需采用85 °C的基底温度,然后是380 °C退火。

2.3 光电子能谱原位测试结果与讨论

该双源共蒸真空系统进一步与X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和紫外光电子能谱(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)的真空测试系统串联,如图6所示,可以原位测量制备的薄膜表面及界面的电子结构。我们采用XPS和UPS对蒸镀法制备(85 °C的基底上蒸镀然后380 °C退火)的 CsPbI_2Br 薄膜进行了表征,如图7所示, $\text{Pb } 4f_{7/2}$ 芯能级峰位139.0 eV, $\text{I } 3d_{5/2}$ 芯能级峰位619.7 eV,功函数3.7 eV,价带1.8 eV,均与文献[22, 38]吻合,证明了蒸镀法薄膜具有优异的质量。

将双源共蒸系统与XPS、UPS测量真空系统互联后的优势在于其能够在超高真空条件下实现薄膜的原位制备,然后通过传样杆在不破坏真空情况下传输样品到测试系统进行原位表征。双源共蒸镀系统可通过精确控制钙钛矿薄膜的化学计量比和退火温度、梯度,从而控制结晶质量,而XPS和UPS则分

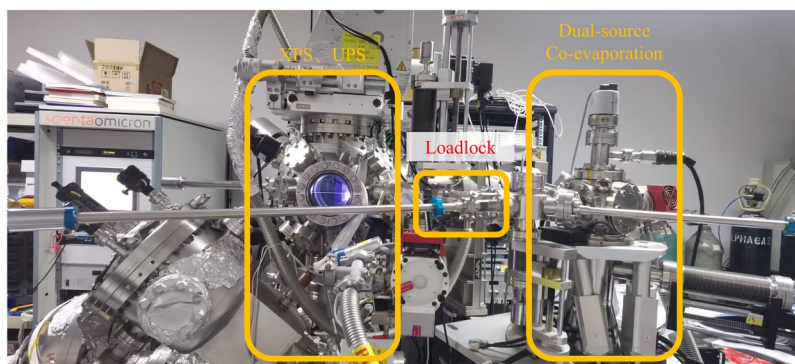
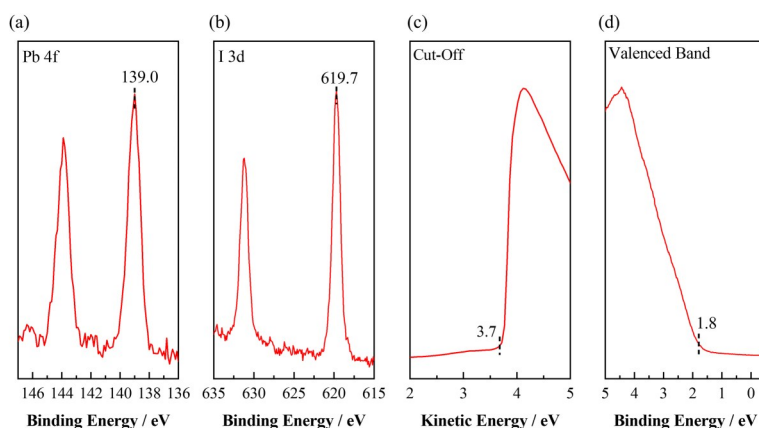


图6 双源共蒸真空系统与XPS、UPS测试真空系统互联(现场照片)

Fig.6 The dual-source co-evaporation vacuum system interconnected with the vacuum system for XPS and UPS measurements (snapshot on site)

图7 双源共蒸CsPbI₂Br钙钛矿薄膜的Pb 4f (a)和I 3d (b)的XPS谱,以及UPS低电子动能区谱(c)和价带谱(d)Fig.7 XPS spectra of Pb 4f (a) and I 3d (b), and UPS spectra showing the low kinetic energy region (c) and valence band of the co-evaporated CsPbI₂Br film (d)

别用于分析薄膜的表面元素化学态、能带结构以及功函数等关键物理化学性质。整个实验过程均在超高真空环境中进行,避免了大气中的水氧等杂质对薄膜表面的影响,从而确保了实验结果的精确性和可重复性。此外,双源共蒸系统还可在钙钛矿薄膜上进行传输层的原位蒸镀,为原位研究钙钛矿薄膜与传输层的界面提供有力技术支持,有助于研究界面电子结构对载流子界面传输和复合的影响,对钙钛矿光电器件的性能优化具有重要意义。

3 结语

本研究开发了一款适用于同步辐射 GIWAXS 原位测试的双源共蒸真空系统。基于此,采用 GIWAXS 原位观测了基底温度为 25 °C 和 85 °C 时全无机 CsPbI₂Br 钙钛矿的沉积与结晶全过程。实验结果显示,将基底预热至 85 °C,有利于在沉积过程中生成高结晶度的 PbI₂,进而在退火过程中促进 CsPbI₂Br 钙钛矿黑相的形成。与 25 °C 基底相比,85 °C 基底上钙钛矿的结晶质量得到显著提升。基

底预热至 85 °C 并在 380 °C 退火条件下,可形成纯净且取向良好的黑相 CsPbI₂Br。原位光电能谱进一步证明高质量的黑相 CsPbI₂Br 的成功制备。这些成果为优化蒸镀工艺提供了关键依据与新思路。

致谢 衷心感谢以下人员在实验过程中提供的宝贵支持与协助:玉研工程师洪才浩、刘建成在双源共蒸系统的设计与制造方面给予的专业指导;14B 线站文闻、孙波、高梅三位老师以及张柳江、周汝豪在同步辐射光束线搭建与调试工作中的技术支持。他们的贡献对实验的顺利开展起到了重要作用。

作者贡献声明 张君瀚负责实验设计、数据收集与分析以及论文初稿撰写;何丙辰协助数据处理与图表绘制;苏圳煌参与实验实施与数据分析;王晨越、符美荣参与文献调研与论文修订;高兴宇负责研究框架的指导、论文修改与最终审稿。所有作者均对研究结果进行了讨论,并审阅同意了论文的最终版本。

参考文献

- Dastgeer G, Nisar S, Zulfiqar M W, *et al.* A review on recent progress and challenges in high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Nano Energy*, 2024, **132**: 110401. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.110401.
- Chen P, Xiao Y, Li S D, *et al.* The promise and challenges of inverted perovskite solar cells[J]. *Chemical Reviews*, 2024, **124**(19): 10623 – 10700. DOI: 10.1021/acs.chemrev.4c00073.
- Liang Z, Zhang Y, Xu H F, *et al.* Homogenizing out-of-plane cation composition in perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2023, **624**(7992): 557 – 563. DOI: 10.1038/s41586-023-06784-0.
- Yoo J J, Seo G, Chua M R, *et al.* Efficient perovskite solar cells *via* improved carrier management[J]. *Nature*, 2021, **590**(7847): 587 – 593. DOI: 10.1038/s41586-021-03285-w.
- Yadav C, Kumar S. Review on perovskite solar cells *via* vacuum and non-vacuum solution based methods[J]. *Results in Surfaces and Interfaces*, 2024, **14**: 100210. DOI: 10.1016/j.rsufi.2024.100210.
- Chen Y B, Zheng D X, Wang N, *et al.* Recent progress of two-step spin-coated formamidinium lead-based perovskite solar cells[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2024, **82** (9): 987. DOI: 10.6023/a24040134.
- Zhuang J, Liu C, Kang B C, *et al.* Rapid surface reconstruction in air-processed perovskite solar cells by blade coating[J]. *Advanced Materials*, 2024, **36**(6): 2309869. DOI: 10.1002/adma.202309869.
- Liu F W, Xu J C, Ma Y C, *et al.* Functional design and understanding of effective additives for achieving high-quality perovskite films and passivating surface defects [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, **102**: 597 – 608. DOI: 10.1016/j.jechem.2024.11.024.
- Duan C Y, Gao H, Xiao K, *et al.* Scalable fabrication of wide-bandgap perovskites using green solvents for tandem solar cells[J]. *Nature Energy*, 2025, **10**: 318 – 328. DOI: 10.1038/s41560-024-01672-x.
- Pratap S, Babbe F, Barchi N S, *et al.* Out-of-equilibrium processes in crystallization of organic-inorganic perovskites during spin coating[J]. *Nature Communications*, 2021, **12**(1): 5624. DOI: 10.1038/s41467-021-25898-5.
- Gao H, Xiao K, Lin R X, *et al.* Homogeneous crystallization and buried interface passivation for perovskite tandem solar modules[J]. *Science*, 2024, **383** (6685): 855 – 859. DOI: 10.1126/science.adj6088.
- Kim Y H, Park J, Kim S, *et al.* Exploiting the full advantages of colloidal perovskite nanocrystals for large-area efficient light-emitting diodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2022, **17**(6): 590 – 597. DOI: 10.1038/s41565-022-01113-4.
- Chen S S, Dai X Z, Xu S, *et al.* Stabilizing perovskite-substrate interfaces for high-performance perovskite modules[J]. *Science*, 2021, **373**(6557): 902 – 907. DOI: 10.1126/science.abi6323.
- Borchert J, Milot R L, Patel J B, *et al.* Large-area, highly uniform evaporated formamidinium lead triiodide thin films for solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, **2**(12): 2799 – 2804. DOI: 10.1021/acsenergylett.7b00967.
- Chen W J, Li D, Chen X, *et al.* Surface reconstruction for stable monolithic all-inorganic perovskite/organic tandem solar cells with over 21% efficiency[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(5): 2109321. DOI: 10.1002/adfm.202109321.
- Lee W, Lee J, Lee H D, *et al.* Controllable deposition of organic metal halide perovskite films with wafer-scale uniformity by single source flash evaporation[J]. *Scientific Reports*, 2020, **10**(1): 18781. DOI: 10.1038/s41598-020-75764-5.
- Li H, Zhou J J, Tan L G, *et al.* Sequential vacuum-evaporated perovskite solar cells with more than 24% efficiency[J]. *Science Advances*, 2022, **8**(28): eabo7422. DOI: 10.1126/sciadv.abo7422.
- Zhou J J, Tan L G, Liu Y, *et al.* Highly efficient and stable perovskite solar cells *via* a multifunctional hole transporting material[J]. *Joule*, 2024, **8**(6): 1691 – 1706. DOI: 10.1016/j.joule.2024.02.019.
- Du S X, Huang H, Lan Z N, *et al.* Inhibiting perovskite decomposition by a creeper-inspired strategy enables efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**(1): 5223. DOI: 10.1038/s41467-024-49617-y.
- Han D W, Yi S W, Yuan Q, *et al.* Managing defects density and interfacial strain *via* underlayer engineering for inverted CsPbI₂Br perovskite solar cells with all-layer dopant-free[J]. *Small*, 2021, **17**(28): e2101902. DOI: 10.1002/smll.202101902.
- Mali S S, Patil J V, Shinde P S, *et al.* Fully air-processed dynamic hot-air-assisted M: CsPbI₂Br (M: Eu²⁺, In³⁺) for stable inorganic perovskite solar cells[J]. *Matter*, 2021, **4**

- (2): 635 – 653. DOI: 10.1016/j.matt.2020.11.008.
- 22 Hu Y Q, Cai L J, Wang Z, *et al.* High-efficiency CsPbI₂Br perovskite solar cells with over 83% fill factor by synergistic effects of a multifunctional additive[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, **62**(14): 5408 – 5414. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c04316.
- 23 Deng J H, Yuan S Y, Xiong H, *et al.* BrI ordered CsPbBr₂I perovskite single crystal toward extremely high mobility[J]. *Chem*, 2023, **9**(7): 1929 – 1944. DOI: 10.1016/j.chempr.2023.03.014.
- 24 Li M H, Gong X Y, Wang S, *et al.* Facile hydrogen-bonding assisted crystallization modulation for large-area high-quality CsPbI₂Br films and efficient solar cells[J]. *Angewandte Chemie*, 2024, **136**(10): e202318591. DOI: 10.1002/ange.202318591.
- 25 Park J, Kim J, Yun H S, *et al.* Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides [J]. *Nature*, 2023, **616**(7958): 724 – 730. DOI: 10.1038/s41586-023-05825-y.
- 26 Yang T Y, Wen W, Yin G Z, *et al.* Introduction of the X-ray diffraction beamline of SSRF[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2015, **26**(2): 020101. DOI: 10.13538/j.1001-8042/nst.26.020101.
- 27 廖可梁, 郑旭, 李钊, 等. 上海光源 BL02U2 线站掠入射 X 射线衍射仪的研制[J]. *核技术*, 2023, **46**(12): 120101. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.120101.
- LIAO Keliang, ZHENG Xu, LI Zhao, *et al.* Development of a grazing incidence X-ray diffractometer for BL02U2 at SSRF[J]. *Nuclear Techniques*, 2023, **46**(12): 120101. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.120101.
- 28 Steele J A, Solano E, Hardy D, *et al.* How to GIWAXS: grazing incidence wide angle X-ray scattering applied to metal halide perovskite thin films[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(27): 2300760. DOI: 10.1002/aenm.202300760.
- 29 Li G X, Su Z H, Canil L, *et al.* Highly efficient p-i-n perovskite solar cells that endure temperature variations [J]. *Science*, 2023, **379**(6630): 399 – 403. DOI: 10.1126/science.add7331.
- 30 Qin M C, Chan P F, Lu X H. A systematic review of metal halide perovskite crystallization and film formation mechanism unveiled by in situ GIWAXS[J]. *Advanced Materials*, 2021, **33**(51): 2105290. DOI: 10.1002/adma.202105290.
- 31 Wang X J, Zheng G, Gao F, *et al.* In situ study of purified phase transition path for α -FAPbI₃ crystallization[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(14): 2303949. DOI: 10.1002/aenm.202303949.
- 32 Jiao B X, Ye Y R, Tan L G, *et al.* Realizing stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 25.6% through crystallization kinetics and spatial orientation regulation[J]. *Advanced Materials*, 2024, **36**(25): e2313673. DOI: 10.1002/adma.202313673.
- 33 Wang C Y, He B C, Hui W, *et al.* Controlling water for enhanced homogeneities in perovskite solar cells with remarkable reproducibility[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(41): 2403690. DOI: 10.1002/adfm.202403690.
- 34 Wang X, Ran X, Liu X, *et al.* Tailoring component interaction for air-processed efficient and stable all-inorganic perovskite photovoltaic[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(32): 13354 – 13361.
- 35 Shao W L, Wang H B, Ye F H, *et al.* Modulation of nucleation and crystallization in PbI₂ films promoting preferential perovskite orientation growth for efficient solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, **16**(1): 252 – 264. DOI: 10.1039/D2EE03342A.
- 36 Yuan C J, Wang J F, Yang Y Q, *et al.* Regulated crystallization through intermolecular interactions bridging for efficient tin-based perovskite solar cells[J]. *Small*, 2025, **21**(8): 2408302. DOI: 10.1002/smll.202408302.
- 37 Bian Z K, Su Z H, Lou Y H, *et al.* Removal of residual additive enabling perfect crystallization of photovoltaic perovskites[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2025, **64**(4): e202416887. DOI: 10.1002/anie.202416887.
- 38 Han Y, Zhao H, Duan C Y, *et al.* Controlled n-doping in air-stable CsPbI₂Br perovskite solar cells with a record efficiency of 16.79%[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(12): 1909972. DOI: 10.1002/adfm.201909972.