杜丹阳,王鹏久,霍辰,等. 铯固溶对甲脒基钙钛矿稳定性影响的研究[J]. 盐湖研究,2026,34(2):42-49.
Du D Y, Wang P J, Huo C, et al. Effect of cesium solid solution on the stability of formamidinium lead iodide perovskites[J]. Journal of Salt Lake Research, 2026, 34(2): 42-49.
DOI:10.3724/j.yhyj.2025075
CSTR:32273.14.j.yhyj.2025075

铯固溶对甲脒基钙钛矿稳定性影响的研究

杜丹阳[1,2,3],王鹏久[1,2],霍 辰[1,2,3],徐法峰[1,2],庄子宇[1,2],高丹丹[1,2],冯海涛[1,2*]

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,盐湖资源绿色高值利用重点实验室,青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心,青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学,北京 100049)

摘 要: 甲脒铅碘钙钛矿($FAPbI_3$)虽具有优异的光电性能,但其立方黑相(α相)存在固有的热力学不稳定性问题。为精确揭示Cs固溶对$FAPbI_3$稳定性和光电性能的本征影响,研究合成了不同Cs^+掺杂量(x = 0, 0.05, 0.1, 0.15)的$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶体系,绘制了其溶解平衡相图,并结合X射线衍射(XRD)、荧光光谱(PL)、时间分辨光致发光(TRPL)及密度泛函理论(DFT)计算进行了系统表征。结果表明,合成温度在190 ℃以下,Cs^+浓度在8%~15%时需快速升温跨越δ-$CsPbI_3$析出区(Ⅱ区)以抑制杂质相,实现大尺寸α相单晶生长;随Cs^+含量增加,带隙增大(PL峰从836 nm蓝移至797 nm)。通过单晶模型明晰了Cs^+固溶提升$FAPbI_3$稳定性的本征机制。10%Cs^+掺杂显著提升了材料本征稳定性,纯$FAPbI_3$在1 000 h后发生相变降解,而掺杂样品在2 000 h后仍保持α相稳定。

关键词: 钙钛矿单晶;$FAPbI_3$;Cs掺杂;相稳定性;DFT
中图分类号: TB34;TM911.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1008-858X(2026)02-0042-08

甲脒铅钙钛矿材料$FAPbI_3$因其接近肖克利-奎瑟极限带隙的光学带隙(1.47 eV),高载流子迁移率和良好的热稳定性[1-3],有望突破钙钛矿太阳能电池理论效率极限[4-8]。然而,具有光活性的立方黑相(α-$FAPbI_3$)因其晶相的热力学不稳定性,在结晶过程中往往会伴随着非光学活性的黄相(δ-$FAPbI_3$)的存在[9],导致材料降解,其主要源于FA^+离子尺寸较大引起的晶格畸变,以及$[PbI_6]^{4-}$八面体框架的热力学不稳定性[10,11]。因此,如何在保持优异光电性能的同时提升$FAPbI_3$的结构稳定性,成为当前研究的关键问题。

在众多调控策略中,碱金属铯(Cs)掺杂被认为是一种简便且高效的途径。此外,铯是重要的战略资源,我国青藏高原盐湖中蕴藏着丰富的Cs资源[12-14],但目前未能有效开发利用,主要原因在于现阶段铯盐产品的市场需求量有限,亟须开发新型铯基材料及其高值化产品[15]。因此,开发新型铯基功能材料及其在钙钛矿光电领域的应用,不仅有助于实现材料的性能提升,而且在资源利用与产业化方面具有重要的意义。

Cs掺杂可显著提升甲脒铅碘钙钛矿的热力学稳定性,对于多晶薄膜,由于其工艺缺陷和界面效应的限制,难以评估Cs掺杂的本征作用。相比之下,单晶材料能排除晶界和缺陷的干扰,更精准地揭示Cs对钙钛矿稳定性的影响[16-18]。已有研究表明,Cs^+在多组分钙钛矿中呈非均匀分布,局部晶格应变差异诱发电荷-声子耦合失配,仅5%Cs掺入即可引起晶格收缩,但高Cs含量易引发δ相分离。单晶材料因其无晶界、低缺陷密度的特性,为揭示Cs^+的本征作用提供了理想载体[19-21]。本研究通过合成$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶体系,结合变温结构分析,阐明Cs掺杂量(x = 0, 0.05, 0.1, 0.15)对相变机制的影响;通过严苛工况测试(AM1.5 G光照、水/氧条件等),定量解析Cs^+提升本征稳定性的机理,为开发高效稳定钙钛矿光电器件提供数据参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂及材料均列于表1,实验材料均按

收稿日期: 2025-09-16;**修回日期:** 2025-10-08
基金项目: 青海省基础研究计划项目(2024-ZJ-744);中国科学院青海盐湖研究所自主部署项目(E355GC01)
作者简介: 杜丹阳(2000—),女,硕士研究生,研究方向:钙钛矿单晶材料。Email:dudanyang22@mails.ucas.ac.cn。
通信作者: 冯海涛(1980—),男,博士,研究员,主要从事电化学储能研究工作。Email:fenght@isl.ac.cn。

照标准操作规程使用。实验仪器配置包括:RCT digital型可加热磁力搅拌器(IKA Plate,德国IKA公司);Sartorius CPA225D型分析天平(称量精度± 0.01 mg,德国赛多利斯集团);荷兰PANalytical公司X'pert PRO型X射线衍射仪(XRD),采用Cu Kα辐射源($K\alpha_1/K\alpha_2$ = 0.5,λ_1 = 0.15 406 nm,λ_2 = 0.15 444 nm);FLS1000型瞬态荧光光谱仪(Edinburgh Instruments FLS1000,英国爱丁堡仪器公司)。所有仪器均经校准并在其最佳工作条件下运行。

表1　实验所用化学试剂

Table 1　Chemical reagents in this study

试剂	化学式	CAS No.	生产厂家	纯度/%
碘化甲脒	CH_5IN_2	879 643-71-7	西安宝莱特光电科技有限公司	99.50
碘化铯	CsI	7789-17-5	西安宝莱特光电科技有限公司	99.99
碘化铅	PbI_2	10 101-63-0	西安宝莱特光电科技有限公司	99.99
γ-戊内酯	$C_5H_8O_2$	108-29-2	北京百灵威科技有限公司	99.50

1.2　制备过程

含Cs钙钛矿固溶体单晶合成:将1.6 mol·L^{-1}前驱体溶液(FAI/PbI_2体系)、1.4 mol·L^{-1}前驱体溶液(FAI∶CsI=95∶5混合体系)、1.2 mol·L^{-1}前驱体溶液(FAI∶CsI=90∶10混合体系)、1.1 mol·L^{-1}前驱体溶液(FAI∶CsI = 85∶15混合体系)溶于DVL中并静置,置于90 ℃热台梯度升温至115 ℃并恒温1 h。在此条件下发生自发成核过程,形成高形核密度和小尺寸晶体。筛选几何形态规整且光学质量优异的单晶作为籽晶,浸入原溶液体系,通过二次结晶生长机制实现大尺寸晶体的定向生长。最终获得外形完整、晶面清晰、棱角分明且纵向尺寸达1 cm的$FAPbI_3$单晶。随后以5 ℃·h^{-1}升温速率程序升温至150 ℃,取出所得单晶,经三次以上环己烷超声清洗,去除表面残留反应物及杂质。最后在150 ℃真空环境中干燥12 h,将纯化后的单晶转移至高纯氮气氛围手套箱中密封保存,待后续表征测试使用。

1.3　结构表征与性能测试

瞬态/稳态荧光光谱(PL)测试:以510 nm激光器作为激发光源,通过荧光光谱仪采集样品在700 ~ 900 nm波长范围内的稳态发射光谱。

X射线衍射(XRD)表征:采用X射线衍射仪对钙钛矿粉末进行晶体结构分析,2θ扫描范围设置为10° ~ 50°。

密度泛函理论(DFT)模拟:基于Vienna从头算模拟软件包(VASP)进行DFT计算,采用投影缀加波(PAW)方法[22, 23]和广义梯度近似(GGA)框架下的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)交换关联泛函[22]。计算参数设置:表面模型采用2 K×2 K×2 K点网格采样,平面波基组截断能为500 eV。结构优化直至能量和力收敛标准分别达到1×10^{-6} eV与0.05 eV/Å。吉布斯自由能通过$\Delta G = \Delta E + \Delta EZPE - T\Delta S$公式计算,其中$\Delta E$、$\Delta EZPE$和$\Delta S$分别对应反应物与产物的电子能量、零点振动能及熵变。孤立与吸附中间体的零点能通过频率分析获得,气相分子的振动频率及熵值数据引自NIST数据库[24-26]。

2　结果与讨论

2.1　物相分析

图1是不同物质的量浓度Cs^+固溶甲脒基钙钛矿($FA_{1-x}Cs_xPbI_3$)(x = 0, 0.05, 0.1, 0.15)X射线衍射谱图。从图中可观察到分别位于14.2°(100)、28.1°(200)和31.5°(210)的强衍射峰,无劈裂,表明钙钛矿薄膜具有择优取向,表现出良好的结晶性,即薄膜具有较高的质量。而当x为0.05、0.10和0.15时,在19.9°(110)、24.1°(111)和31.5°(211)附近检测到强度微弱的衍射峰,这表明此时钙钛矿薄膜出现明显的非钙钛矿δ相,随着Cs^+掺杂量增加,衍射峰强度逐渐增强。Cs^+的过多掺杂诱导了晶格畸变,促进了非钙钛矿δ相的形成。δ相的存在会降低钙钛矿太阳能电池(PSCs)的性能。随着Cs^+固溶度增加,(200)晶面处衍射峰逐渐向高角度偏移,这表明Cs^+的掺杂导致了晶格参数的变化,具体表现为晶格收缩。晶格收缩可能是Cs^+的离子半径(1.67 Å)大于FA^+的离子半径(1.64 Å),在掺杂过程中引发了晶格应力,进而导致晶格畸变,具体分析可知,$(FA_{0.85}Cs_{0.15})PbI_3$衍射峰较宽且强度较低,表明此时晶格畸变较为严重,结晶质量相对较低;$(FA_{0.90}Cs_{0.10})PbI_3$衍射峰较窄且强度适中,表明$Cs^+$掺杂量为0.10时,晶格畸变得到一定程度的控制,结晶质量较好;$(FA_{0.95}Cs_{0.05})PbI_3$衍射峰最窄且强度最高,表明$Cs^+$掺杂量为0.05时,晶格畸变最小,结晶质量最佳。

图2是$(FA_{0.9}Cs_{0.1})PbI_3$的实物图和能谱分析面扫描。左上角为晶体实物照片,边长约为9 mm。

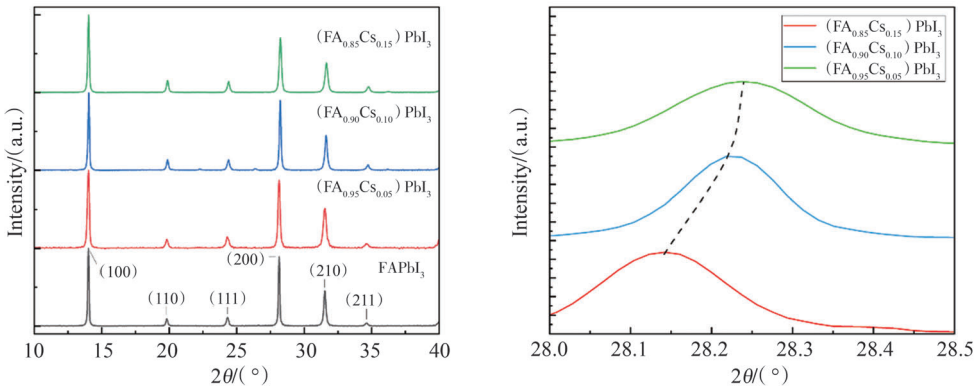


图1 不同浓度 Cs^+ 固溶甲脒基钙钛矿 $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15) X射线衍射谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of formamidinium-based perovskites $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15) with different Cs^+ incorporation concentrations

$(FA_{0.9}Cs_{0.1})PbI_3$ 单晶晶体尺寸达到毫米级，晶面完整、形貌规整。EDS 面扫描结果显示 Pb 与 I 在晶体中分布均匀，说明前驱体比例及反应条件合理，未出现明显偏析。Cs 元素在晶体中均匀分布，证明 Cs^+ 已有效掺杂进入。有机组分在面扫描中也表现出一定分布信号，表明 FA^+ 保持在晶体结构中。总体而言，该晶体具有尺寸较大、成分均匀、杂质较少等优势，可满足后续结构与性能测试的需求。

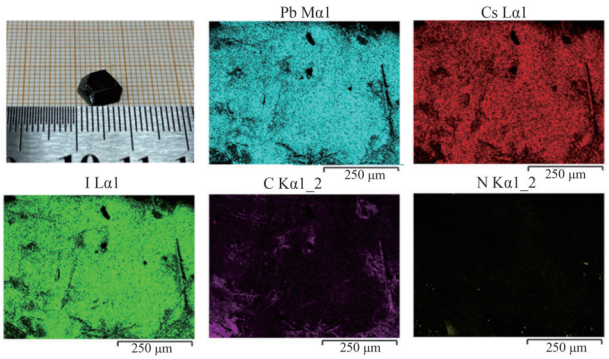


图2 $(FA_{0.9}Cs_{0.1})PbI_3$ 的实物图和能谱分析面扫描

Fig. 2 Photograph and EDS elemental mapping of $(FA_{0.9}Cs_{0.1})PbI_3$

2.2 Cs 固溶甲脒基钙钛矿的溶解平衡曲线

为了深入理解单晶生长过程中的热力学变化，本研究构建了 $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ 的 1.4 mol·L^{-1} 溶解平衡曲线，如图 3 所示。该相图划分了 $FAPbI_3$ 与 $CsPbI_3$ 之间的不同相区，为精确控制单晶生长提供了依据。具体而言，相图中的 Ⅰ 区为甲脒基钙钛矿前驱体溶液的液相区；Ⅱ 区为 δ 相 $CsPbI_3$ 黄色针状晶体固相区及相应的液相区，两相共存；Ⅲ 区为 α 相 $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ 黑色晶体固体区、δ 相 $CsPbI_3$ 固相区及相应的液相区，三相共存；Ⅳ 区为目标相区，即 α 相 $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$

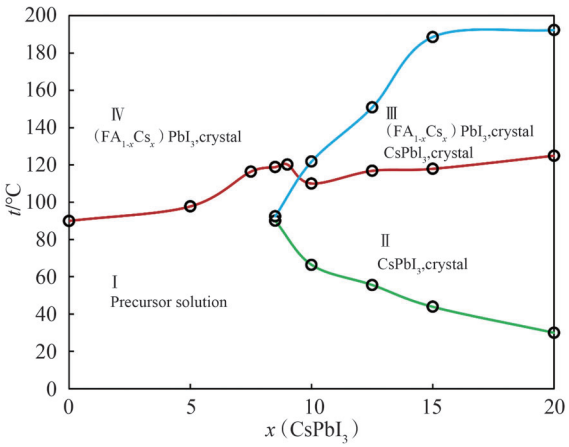


图3 Cs 固溶化甲脒基钙钛矿的 $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ 二元固溶体溶解度曲线

Fig. 3 Solubility curve of the binary solid solution $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ formed by Cs incorporation in formamidinium-based perovskites

黑色晶体固体区。通过分析该相图，可以得到以下结论：当 Cs 的固溶浓度不超过 8% 时，仅需通过提升前驱体溶液的温度，即可促使体系进入Ⅳ号目标相区进行逆温结晶，从而实现 Cs 固溶甲脒基钙钛矿 α 相 $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ 黑色单晶的生长。当 Cs 固溶浓度在 8% ~ 15% 区间时，随着温度的逐渐提升，体系首先从液相区进入Ⅱ号相区，此时会逐渐生长出黄色针状单晶 δ-$CsPbI_3$。多晶粉末 X 衍射物相分析证实了该黄色针状晶体为 δ 相 $CsPbI_3$。这表明，在 $FAPbI_3$ 前驱体溶液中 Cs 浓度较高且未达到 $FAPbI_3$ 逆温过饱和曲线时，δ-$CsPbI_3$ 具有更强的热力学优势。进一步提升温度，体系将跃入Ⅲ号相区，此时黄色 δ-$CsPbI_3$ 晶体逐渐回析，并伴随着 α 相钙钛矿 $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ 黑色晶体的缓慢析出。继续升温至Ⅳ号目标合成相区，黄色 δ-$CsPbI_3$ 晶体完全消失，仅留

存固溶α相$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$晶体。

在Ⅲ号相区，两种晶相共存。由于δ-$CsPbI_3$先析出，$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$后析出，目标合成物$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$的成核点倾向于依附在黄色针状δ-$CsPbI_3$晶体上发生成核与长大过程，从而形成小而散的$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶。这不利于合成厘米级尺寸的Cs^+固溶甲脒基钙钛矿单晶。因此，基于该相图的指导，在较高Cs^+浓度(8%～15%)固溶时，应尽可能快速提升温度，直接到达$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$逆温过饱和曲线，即越过Ⅱ号相区，以抑制δ-$CsPbI_3$晶体的生成，从而有利于实现单核、大尺寸且高Cs^+浓度固溶的甲脒基钙钛矿$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶的生长。在现有溶剂体系下，当Cs^+固溶浓度大于15%时，由于接近溶剂的沸点，无法实现更高浓度Cs^+固溶到甲脒基钙钛矿中。因此，该体系在190 ℃以下，15%的Cs^+是固溶体$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$的掺杂极限。

2.3　$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶结构模拟

图4(a)是典型的钙钛矿结构，其中包含FA(甲脒)和Cs^+(铯)阳离子、Pb(铅)阳离子以及I(碘)阴离子，FA和Cs阳离子占据八面体空隙，与I阴离子形成稳定的配位结构，PbI_6八面体通过共享顶点连接形成三维网络结构，这是钙钛矿材料的典型特征。图4(b)展示了Cs^+掺杂5%后的$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$晶体结构，Cs-I键长分布为4.39 Å和3.83 Å，表明Cs^+在晶格中的分布并不完全均匀，存在两种不同的配位环境。图4(c)是Cs^+掺杂10%后的$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$晶体结构，Cs-I键长为3.84 Å和3.85 Å，键长差异非常小，可以认为是同一类型的配位环境，相比5%掺杂，10%掺杂的结构更加均匀，Cs^+的嵌入方式趋于一致。图4(d)是Cs^+掺杂15%后的$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$晶体结构，Cs-I键长为3.79 Å和3.84 Å，虽然仍存在两种键长，但整体上更加接近。

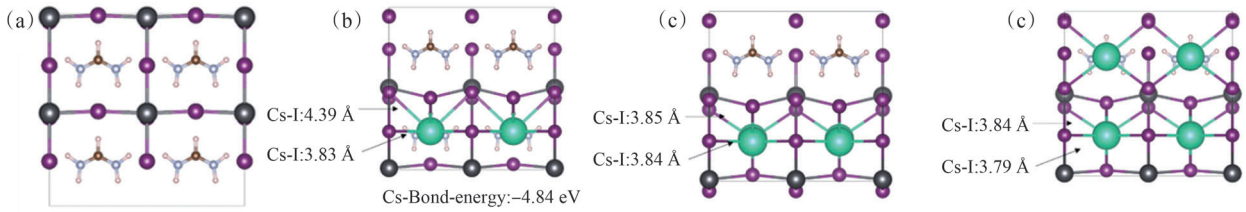


图4　$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶晶体结构(a)及其Cs^+掺杂后的结构变化(b～d)

Fig. 4　Crystal structure of $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ single crystal (a) and its structural variations after Cs^+ doping (b～d)

根据台阶图结果(图5)，对于5%～15%的Cs^+掺杂量，10%的Cs^+掺杂状态下的总能量最低，表明该状态最稳定，以上表明掺杂10%的Cs^+的$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶体系表现出最高的结构稳定性和最优的电子性质。

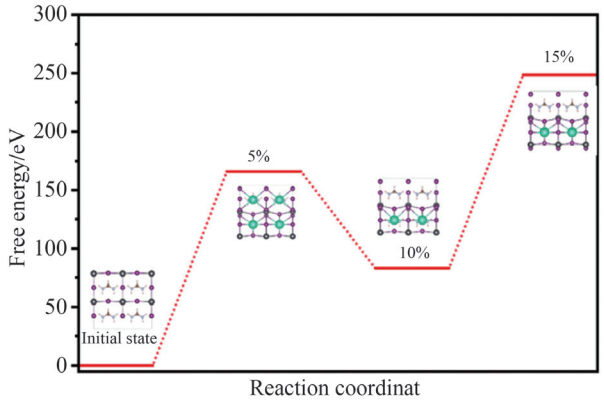


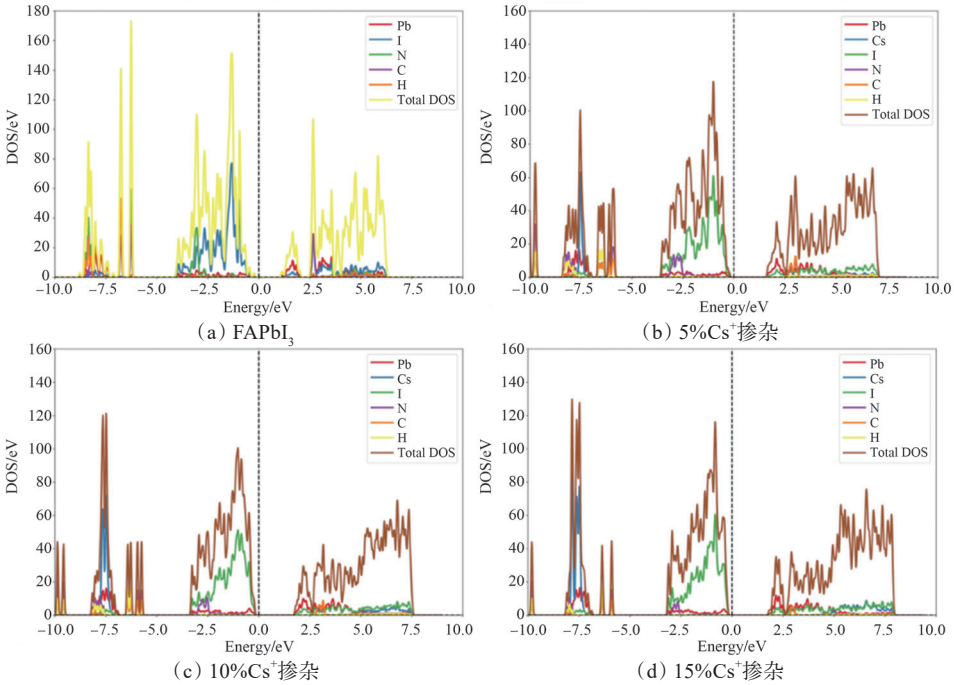
图5　不同Cs^+掺杂浓度对$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶体系台阶图

Fig. 5　Schematic illustration of the step-terrace morphology evolution in $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ single crystals with varying Cs^+-doping concentrations

图6是四个不同状态下的密度态，每个图中包含了不同元素(Pb、I、Cs、N、C、H)的分态密度以及总态密度。Cs^+掺杂进入会导致带隙变宽。未掺杂体系的导带底由Pb-p轨道和部分I-5p轨道电子杂化而成，价带顶由I-5p轨道电子组成。当掺入$x = 0.05$的Cs^+后，导带中出现Cs轨道电子，I反键轨道电子以及Pb的反键轨道电子与Cs-5p轨道电子发生了相互作用，使得导带底Pb电子以及I电子的态密度峰向高能区移动，因此禁带宽度变大。此外，Cs的成键轨道与Pb的成键的轨道杂化，导致−6.5 eV处的峰左移。当掺入更高浓度的Cs^+后[图6(c)]，导带中进一步增加Cs轨道电子的贡献度，I反键轨道电子以及Pb的反键轨道电子与Cs-5p轨道电子的相互作用增强，使得导带底Pb电子以及I电子的态密度峰进一步向高能区移动，因此禁带宽度进一步变大。此外，Cs的成键轨道与Pb的成键轨道杂化程度增加，导致−6.5 eV处的峰左移更加明显。当掺入最高浓度的Cs^+后[图6(d)]，导带中Cs轨道电子的贡献达到最大，I反键轨道电

子以及 Pb 的反键轨道电子与 Cs-5p 轨道电子的相互作用达到最强，使得导带底 Pb 电子以及 I 电子的态密度峰显著向高能区移动，因此禁带宽度显著变大。此外，Cs 的成键轨道与 Pb 的成键轨道杂化程度达到最高，导致−6.5 eV 处的峰左移最为明显。

随着 Cs^+掺杂浓度的提高，导带底 Pb 与 I 电子态密度峰逐步向高能区移动，体系禁带宽度逐渐增大。这一趋势表明 Cs 掺杂通过调控 Pb-I 框架的电子结构，增强了 Pb-I-Cs 之间的轨道耦合，从而改变了体系的能带结构和化学键性质。Cs^+的引入在提高晶体结构稳定性的同时，也对能带结构产生调节作用，导致带隙拓宽。



（a）$FAPbI_3$　（b）5%Cs^+掺杂　（c）10%Cs^+掺杂　（d）15%Cs^+掺杂

图6　不同Cs^+掺杂浓度对$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶体系态密度图

Fig. 6　Density-of-states diagrams for $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ single crystals with different Cs^+-doping levels

2.4　荧光光谱分析

Cs^+固溶可以显著调节钙钛矿的光学带[27,28]。随着 Cs^+含量的增加，钙钛矿的光学带隙会发生变化。如图 7，在$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$体系中，随着 Cs^+固溶度的增加，荧光光谱的峰值逐渐蓝移。具体而言，Cs^+掺杂的钙钛矿单晶的峰值分别为 836 nm、820 nm 和 797 nm。这表明 Cs^+的引入使得钙钛矿的带隙增大，吸收光谱向短波方向移动。这种带隙变化主要是由于 Cs^+的引入改变了钙钛矿的晶格结构。Cs^+的尺寸与 FA 离子不同，其固溶到钙钛矿晶格中会导致晶格畸变，进而影响能带结构。此外，Cs^+的引入可能还会改变钙钛矿的电子云分布，进一步影响带隙大小。

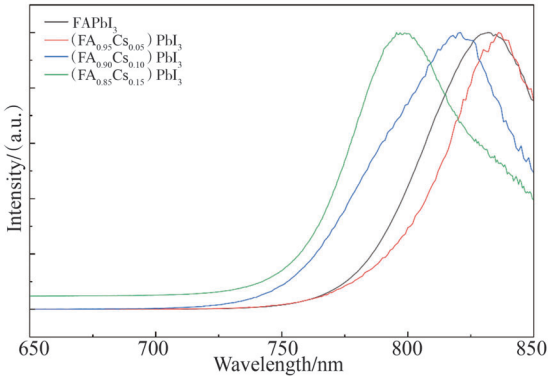


图7　单晶$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$(x = 0，0.05，0.1，0.15)荧光光谱

Fig. 7　Photoluminescence spectra of single-crystal $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ (x = 0，0.05，0.1，0.15)

图 8 为不同 Cs^+掺杂浓度 $FAPbI_3$晶体的时间分辨光致发光(TRPL)衰减曲线，所有数据均经过归一化并取对数处理。曲线整体呈现典型的双指数衰减特征，可表示为：

$$\tau = \frac{\left(A1*\tau1^2\right) + \left(A2*\tau2^2\right)}{A1*\tau1 + A2*\tau2} \quad (1)$$

曲线整体呈现典型的双指数衰减特征。研究表明，Cs^+固溶可以减少钙钛矿中的缺陷密度。缺陷态是载流子复合的主要中心，减少缺陷密度可以降低载流子的非辐射复合，从而提高载流子迁移率[30,31]。$FAPbI_3$的荧光强度衰减快，随着 Cs^+掺杂的引入，曲

线衰减速率逐渐减缓,其中样品的寿命显著延长,表明适量 Cs^+掺杂能够有效抑制缺陷态、降低非辐射复合几率,从而提高载流子寿命。当 Cs^+含量进一步增加至 $x = 0.15$ 时,曲线的衰减速率再次加快,寿命略有降低。这一变化可能与过量 Cs^+导致的晶格收缩和局部应力积累有关,使得晶体中出现新的非辐射复合中心或相分离,从而加快了载流子复合过程。

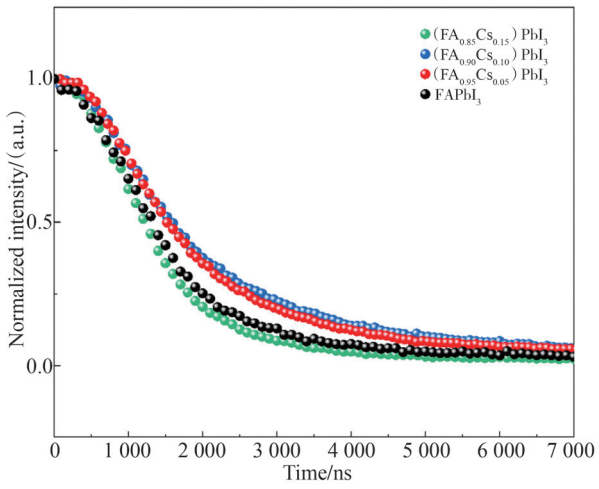


图8　单晶$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ ($x = 0$, 0.05, 0.1, 0.15)时间分辨光致发光(TRPL)衰减曲线

Fig. 8　Time-Resolved photoluminescence (TRPL) decay curves of single-crystal $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ ($x = 0$, 0.05, 0.1, 0.15)

2.5　稳定性测试

Cs^+固溶可以显著增强钙钛矿的热力学稳定性[18,28,29]。在水/氧环境(图9)以及标准太阳光(图10)辐照下,Cs^+固溶化的钙钛矿单晶表现出更好的稳定性。具体而言,纯 $FAPbI_3$ 晶体在湿度为 43% 的空气

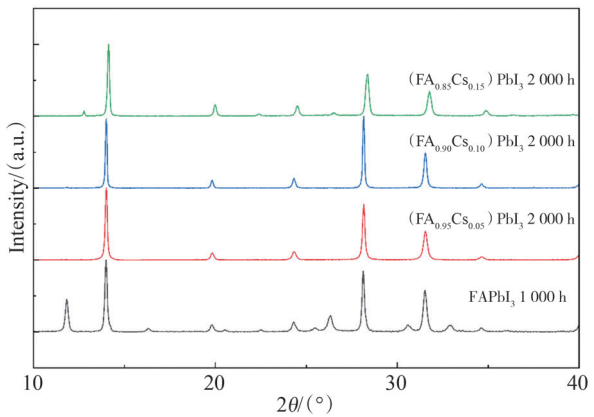


图9　$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶水/氧稳定性测试的XRD

Fig. 9　XRD patterns of $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ single crystals subjected to water/oxygen stability tests

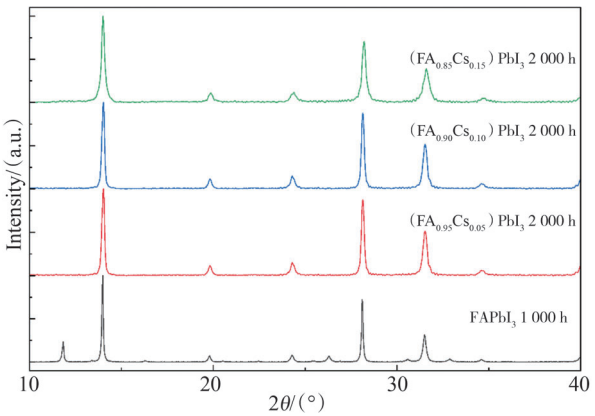


图10　$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶在标准太阳光AM1.5辐照下稳定性测试的XRD

Fig. 10 XRD patterns of $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ single crystals after stability testing under standard AM1.5 solar irradiation

中 1 000 h 后发生了相变,生成了非光活性的 δ-$FAPbI_3$ 相。然而,$(FA_{0.95}Cs_{0.05})PbI_3$和$(FA_{0.90}Cs_{0.10})PbI_3$晶体在相同湿度条件下,经过 2 000 h 的老化实验后,仍未检测到由 α 相向 δ 相的转变。这种稳定性增强主要是由于 Cs^+固溶化可以减少钙钛矿中的缺陷密度。缺陷态是钙钛矿热力学不稳定的根源。减小缺陷密度可以提高钙钛矿的热力学稳定性。此外,Cs^+的引入还可以优化钙钛矿的晶格结构,使其更加稳定,从而提高热力学稳定性。

3　结　论

本研究通过构建$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶体系相图,揭示 Cs^+固溶极限为 15%,并发现 Cs^+浓度在 8%~15% 时需采用快速升温策略跨越 δ-$CsPbI_3$ 析出区(Ⅱ区),成功抑制杂质相实现厘米级 α 相单晶生长;实验证实随 Cs^+含量增加($x = 0 \sim 0.15$),荧光峰从 836 nm 蓝移至 797 nm,带隙增大 39 nm,其中 5% Cs^+掺杂样品荧光寿命达 5.4 μs,载流子迁移率最优,而 10% Cs^+掺杂体系因 Cs-I 键长差 < 0.01 Å(键长 3.84~3.85 Å)呈现最高结构均匀性,DFT 台阶图显示其吉布斯自由能最低;严苛稳定性测试表明,5% 和 10% Cs 掺杂样品在 2 000 h 后仍保持 α 相稳定,XRD 无 δ 相特征峰,显著优于纯 $FAPbI_3$,证实 5% 的低 Cs^+浓度可以优化载流子动力学,10% 的 Cs^+掺杂浓度提升热力学稳定性的双效机制,即器件需极端长期稳定性,可选用 10% Cs^+掺杂的$(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$单晶体系,保证长期热力学稳定性。

本研究工作可为新型钙钛矿光伏材料的研发提

供数据参考，也为进一步拓展盐湖铯资源下游应用端，提高针对铯基高端化学品的开发利用，为盐湖中铯资源的高质利用提供应用场景。

参考文献

[1] ZHENG Z, WANG S, HU Y, *et al*. Development of formamidinium lead iodide-based perovskite solar cells: Efficiency and stability[J]. Chemical Science, 2022, 13(8): 2167-2183.

[2] 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.

[3] 石鹏举，许嘉哲，王睿. 甲脒基光伏钙钛矿电池结晶新策略[J]. 物理，2023，52(9)：640-641.

[4] 魏静，赵清，李恒，等. 钙钛矿太阳能电池：光伏领域的新希望[J]. 中国科学：技术科学，2014，44(8)：801-821.

[5] 丁雄杰，倪露，马圣博，等. 钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展[J]. 物理学报，2015，64(3)：105-115.

[6] KOH T M, FU K, FANG Y, *et al*. Formamidinium-containing metal-halide: An alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(30): 16458-16462.

[7] PANG S, HU H, ZHANG J, *et al*. NH_2PbI_3: An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(3): 1485-1491.

[8] HUI W, CHAO L, LU H, *et al*. Stabilizing black-phase formamidinium perovskite formation at room temperature and high humidity[J]. Science, 2021, 371(6536): 1359-1364.

[9] STOUMPOS C C, MALLIAKAS C D, KANATZIDIS M G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties[J]. Inorganic chemistry, 2013, 52(15): 9019-9038.

[10] LI Q X, LIANG C, ZI-ANG N, *et al*. Understanding the cubic phase stabilization and crystallization kinetics in mixed cations and halides perovskite single crystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(9): 3320-3323.

[11] MCMEEKIN D P, SADOUGHI G, REHMAN W, *et al*. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells[J]. Science, 2016, 351(6269): 151-155.

[12] 高芯蕊，贾宏翔，李天骄，等. 中国铷铯资源需求展望[J]. 地球学报，2023，44(2)：279-285.

[13] 李武，董亚萍，宋彭生，等. 盐湖卤水资源开发利用[M]. 北京：化学工业出版社，2012.

[14] 周潇，赵元艺，陈文西. 青藏高原盐湖铷铯资源现状、富集规律[J]. 地质评论，2024，70(2)：705-716.

[15] 徐法峰，庄子宇，王鹏久，等. 铯基光子学材料研究进展[J]. 盐湖研究，2024，32(5)：76-88.

[16] SALIBA M, MATSUI T, SEO J Y, *et al*. Cesium-Containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency[J]. Energy & environmental science, 2016, 9(6): 1989-1997.

[17] CHEN L, YOO J W, HU M, *et al*. Intrinsic phase stability and inherent bandgap of formamidinium lead triiodide perovskite single crystals[J]. Angewandte Chemie, 2022, 134(50): e202212700.

[18] CHEN L, TAN Y Y, CHEN Z X, *et al*. Toward long-term stability: single-crystal alloys of cesium-containing mixed cation and mixed halide perovskite[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(4): 1665-1671.

[19] NISHIDA J, ALFAFIFI A H, GRAY T P, *et al*. Heterogeneous cation-lattice interaction and dynamics in triple-cation perovskites revealed by infrared vibrational nanoscopy[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(5): 1636-1643.

[20] 李杨，吕泽元，苟婷，等. Cs掺杂$FAPbBr_3$薄膜变温光学特性及光伏器件设计[J]. 光学学报，2023，43(23)：2331004.

[21] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758.

[22] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953.

[23] PERDEW J P, BURKE K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical review letters, 1996, 77(18): 3865.

[24] NORSKOV J K, ROSSMEISL J, LOGADOTTIR A, *et al*. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(46): 17886-17892.

[25] NORSKOV J K, BLIGAARD T, LOGADOTTIR A, *et al*. Trends in the exchange current for hydrogen evolution[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(3): J23-J26.

[26] ZHOU Y, JIA Y H, FANG H H, *et al*. Composition-Tuned wide bandgap perovskites: From grain engineering to stability and performance improvement[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(35): 1803130.

[27] NIE T, FANG Z, REN X, *et al*. Recent advances in wide-bandgap organic-inorganic halide perovskite solar cells and tandem application[J]. Nano-micro letters, 2023, 15(1): 70.

[28] MASI S, UALDLDRÓn-REYES A F, MORA-SERO I. Stabilization of black perovskite phase in $FAPbI_3$ and $CsPbI_3$[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(6): 1974-1985.

[29] TABASSUM M, ZIA Q, ZHOU Y, *et al*. A review on advances in doping with alkali metals in halide perovskite materials[J]. SN Applied Sciences, 2021, 3(12): 888.

[30] KIM J S, KIM S, CHOI H W. The Effect of Cs-controlled triple-cation perovskite on improving the sensing performance of deep-ultraviolet photodetectors[J]. Applied Sciences, 2025, 15(14): 7982.

[31] LI K, ZHOU H. Advances to stabilize photoactive phase of FAPbI3 perovskite[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2023, 41(20): 2730-2745.

Effect of Cesium Solid Solution on the Stability of Formamidinium Lead Iodide Perovskites

DU Danyang[1,2,3], WANG Pengjiu[1,2], HUO Chen[1,2,3], XU Fafeng[1,2],
ZHUANG Ziyu[1,2], GAO dandan[1,2], FENG Haitao[1,2*]

(1. *Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*, 810008, *China*; 2. *Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining*, 810008, *China*;
3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing*, 100049, *China*)

Abstract: Formamidinium lead iodide ($FAPbI_3$) exhibits excellent optoelectronic properties but suffers from the intrinsic thermodynamic instability of its cubic black phase (α-phase). To elucidate the intrinsic effects of Cs solid solution on the stability and optoelectronic performance of $FAPbI_3$, a series of $(FA_{1-x}Cs_x)PbI_3$ single crystals with different Cs^+ doping levels (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15) were synthesized. The corresponding solubility phase diagram was established, and systematic characterizations were carried out using X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL) spectroscopy, time-resolved PL measurements, and density functional theory (DFT) calculations. The results show that when the synthesis temperature is below 190 °C, a Cs^+ concentration of 8%-15% requires rapid heating to bypass the δ-$CsPbI_3$ precipitation region (region Ⅱ) in order to suppress impurity phases and enable the growth of large α-phase single crystals. With increasing Cs content, the bandgap widens, with the PL peak blue-shifting from 836 nm to 797 nm. Single-crystal modeling revealed the intrinsic mechanism by which Cs incorporation enhances the stability of $FAPbI_3$. In particular, 10% Cs^+ doping significantly improves the intrinsic stability: While pristine $FAPbI_3$ undergoes phase degradation after 1 000 h, the doped sample retains α-phase stability for over 2 000 h.

Key words: Perovskite single crystals; Formamidinium lead iodide ($FAPbI_3$); Cesium doping; Phase stability; Density functional theory (DFT)