

基于同步辐射 X 射线散射技术的 钙钛矿半导体结晶原位研究

王仕强, 李昊瑾, 赵 奎

(陕西师范大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710000)

摘 要: 有机-无机杂化钙钛矿具有带隙连续可调、可低成本溶液加工、电荷传输性能优异等优点, 其太阳能电池光电转化效率在短短十年间已经超过 25%。然而, 目前人们对高品质钙钛矿薄膜制备过程中的结晶行为认识不足, 高质量晶体可控制备存在巨大挑战, 阻碍了钙钛矿光伏的产业化发展。基于同步辐射 X 射线散射技术, 作者团队系统地研究了三维有机-无机杂化钙钛矿 MAPbI_3 和 FAPbI_3 、二维有机-无机杂化钙钛矿 Ruddlesden-Popper (RP) 型 $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 和层间阳离子交替 (ACI) 型 $(\text{GA})(\text{MA})_3\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ 、以及全无机钙钛矿 CsPbI_2Br 5 种体系的成膜结晶动力学过程, 揭示了钙钛矿结晶原位生长过程的相变机制和各种相的演变动力学, 对相应的观测方法、研究成果进行了总结评述, 希望促进钙钛矿结晶动力学机制方面的原创性研究, 推动钙钛矿光电技术的发展。

关键词: 钙钛矿; 原位表征; 同步辐射掠入射广角 X 射线散射 (GIWAXS); 结晶动力学; 光电性质; 刮涂印刷

中图分类号: TB34; TM914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)06-0413-10

引用格式: 王仕强, 李昊瑾, 赵奎. 基于同步辐射 X 射线散射技术的钙钛矿半导体结晶原位研究[J]. 中国材料进展, 2022, 41(6): 413-422.

WANG S Q, LI H J, ZHAO K. *In-Situ Investigation of Perovskite Crystallization Based on Synchrotron Radiation X-ray Scattering*[J]. *Materials China*, 2022, 41(6): 413-422.

In-Situ Investigation of Perovskite Crystallization Based on Synchrotron Radiation X-ray Scattering

WANG Shiqiang, LI Haojin, ZHAO Kui

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710000, China)

Abstract: Hybrid organic-inorganic halide perovskites have attracted paramount interest due to their adjustable band gap, solution processability for solar cells and excellent optoelectronic properties, and its solar cells power conversion efficiencies have reached higher than 25%. In this brief review, we provide a brief overview of phase transformation and conversion for different kinds of hybrid perovskites as revealed through *in-situ* grazing incidence wide-angle X-ray scattering (GIWAXS) technique. These experiments were performed in conditions closely mimicking thin film processing and conditions used for thin film solar cell device fabrication, therefore have provided critical information about the mechanism of the phase transformation, its onset, kinetics, as well as the emergence and disappearance of various phases along hybrid perovskite film formation. These measurements capture the overall solidification and conversion process of hybrid perovskite inks into solid films, all of which deeply affect the thin film microstructure and morphology. This paper may be helpful for designing and fabricating high performance perovskite optoelectronics.

Key words: perovskites; *in-situ* characterization; grazing incidence wide-angle X-ray scattering (GIWAXS); crystallization dynamics; photoelectric property; blade coating

收稿日期: 2021-10-05 修回日期: 2022-02-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(61974085, 51933010); 高等学校学科创新引智计划(“111 计划”)项目(B21005)

第一作者: 王仕强, 男, 1998 年生, 硕士研究生

通讯作者: 赵 奎, 男, 1983 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zhaok@snnu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202110005

1 前 言

当前, 科学技术和经济发展不断实现新跨越的同时, 煤炭、石油、天然气等不可再生能源的消耗量也与日俱

增,全球面临严重的能源危机和环境问题。近年来,有机-无机杂化钙钛矿薄膜太阳能电池受到了广泛关注,报道的光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)已达到 25.7%^[1],这是薄膜技术所实现的最高效率,可与单晶硅的最高效率(目前 26.7%)相媲美。杂化钙钛矿的多晶薄膜可以使用溶液旋涂和印刷的方法制备,并在 150 °C 以下退火形成薄膜。这与单晶硅等光伏材料高昂的生产成本形成了鲜明的对比。因此,钙钛矿太阳能电池作为一种新型的薄膜太阳能电池,以其优异的光电性能以及低成本等优势,近些年备受科研工作者的关注。

钙钛矿是指分子式满足 ABX_3 结构的一类化合物的总称,最早发现的具有该结构的矿物质是无机盐钛酸钙矿石 $CaTiO_3$,所以这种结构的材料也被命名为钙钛矿。在有机-无机杂化钙钛矿体系中, A 位离子通常是正一价离子,常见的有 $CH_3NH_3^+$ (简称 MA^+)、 $CH(NH_2)^+$ (简称 FA^+)等离子; B 位离子通常由 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Bi^{3+} 等金属离子组成; X 位离子一般为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等负一价卤素或 SCN^- 等拟卤素。A 位离子位于立方体晶胞的体心, B 位离子位于立方体晶胞的面心, X 位离子位于立方体晶胞的顶点, B 位的金属阳离子被 6 个 X 位的负一价离子包围而形成共顶点八面体结构,朝着各个方向无限延伸形成钙钛矿的骨架结构。

Miyasaka 团队最先将混合钙钛矿材料 $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) 作为光吸收层应用于染料敏化太阳能电池中 ($PCE=3.8\%$)^[2],随后 Park 团队首次使用 Spiro-OMeTAD 空穴传输材料替代液态电解液,研制出全固态钙钛矿太阳能电池,获得了 9.7% 的 PCE^[3,4]。2015 年,Seok 等通过分子内交换反应的方法制备了以 $FAPbI_3$ 为主要吸光材料的具有 (111) 择优结晶取向、大颗粒且致密的薄膜,进而将钙钛矿太阳能电池的 PCE 提高到 20.1%^[5,6]。提高钙钛矿太阳能电池的 PCE 一直是光伏技术的主要研究目标之一,减少晶体缺陷是提高电池效率和稳定性的一个重要途径^[7]。作者团队近年来对多种钙钛矿材料结晶过程采用同步辐射 X 射线散射技术进行了原位追踪、解析和调控,有效减少了深能级缺陷,实现钙钛矿材料光电器件性能的提高。

2 同步辐射 X 射线散射技术原位研究钙钛矿薄膜结晶动力学

作者团队近年来基于掠入射广角 X 射线散射 (grazing incidence wide-angle X-ray scattering, GIWAXS) 技术对钙钛矿成膜结晶过程进行了实时原位研究,本文对该系列工作进行了总结评述。原位 GIWAXS 可以提供关于钙钛矿薄膜相变、形核和生长以及微观结构和形貌的重要信

息,特别是在旋涂和印刷过程中,钙钛矿结晶过程可能是不一致的,故需要使用原位技术对半导体溶液法制备钙钛矿薄膜过程中的分子、原子组装行为进行时间和空间上的原位追踪和解析。原位 GIWAXS 技术目前已被多个研究小组采用,用于监测钙钛矿膜的形成过程等信息^[8-16]。早期的原位研究主要集中在热退火过程中^[9,10],而近期的研究涵盖了从滴加前驱体溶液到热退火和相转变为钙钛矿相的整个制备过程^[17-20]。

2.1 $MAPbI_3$ 基三维钙钛矿结晶动力学

近年来,有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的研究取得了巨大成就,以 MA^+ 作为主要阳离子的甲胺铅碘钙钛矿 ($MAPbI_3$) 为其典型代表。然而,人们对其结晶成膜机理仍然缺乏深入全面的认识,常温制备的多晶 $MAPbI_3$ 薄膜晶界处存在着很多缺陷态,产生了大量由缺陷诱导的载流子非辐射复合,严重降低了电池的 PCE^[21-24]。

在 $MAPbI_3$ 钙钛矿旋涂成膜时引入半导体有机小分子是一种有效的晶界钝化方法,为了研究半导体有机小分子与 $MAPbI_3$ 钙钛矿之间的相互作用及其对钙钛矿成膜动力学的影响,作者团队利用原位 GIWAXS 实时追踪了 $MAPbI_3$ 钙钛矿从前驱体溶液到中间态薄膜的相转变过程^[17]。

实验方法:

钙钛矿吸收层的制备:移取 60~70 μL 1.2 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 钙钛矿前驱体溶液均匀涂布在 TiO_2 衬底上;旋涂工艺包括两个工段,分别为 1000 ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)/10 s 与 4000 ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)/40 s;在距离旋涂结束还剩 20~25 s 时,将 150 μL 含有半导体有机小分子的氯苯溶液滴加在钙钛矿表面上。所有薄膜样品都是由 PbI_2 和 MAI 的 DMSO、GBL 溶液 ($V_{\text{DMSO}}:V_{\text{GBL}}=7:3$) 在 $c\text{-TiO}_2$ 基底上通过一步旋涂制备的。

该原位测试在康内尔大学高能同步辐射中心 (CHESS) D-line 完成,测试参数: X 射线波长为 0.972 Å,带宽 $\Delta\lambda/\lambda$ 为 1.5%。X 射线散射信号检测器: Pilatus 200K,像素尺寸 172 $\mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$,距离薄膜的位置 184.01 mm,入射角 0.35°,曝光时间 0.2 s。

对钙钛矿薄膜的旋涂、结晶过程的原位 GIWAXS 观测是在舱体内定制的旋涂仪完成的,台子由聚酰亚胺胶带包裹以防止被飞溅的溶液腐蚀。旋涂时间与转速由外部的计算机控制,且 X 射线曝光时间保持在 0.2 s 以追踪整个旋涂过程。

图 1a 为以二甲基亚砜 (DMSO) 和 γ -丁内酯 (GBL) 为溶剂的 $MAPbI_3$ 钙钛矿前驱体溶液在没有滴加反溶剂的情况下,形成中间态薄膜过程中散射特性随时间的变化。在旋涂进行的前 40 s 内,衬底上钙钛矿前驱体溶液逐渐

变薄, 在 GIWAXS 图谱中散射矢量 $q = 2 \sim 6 \text{ nm}^{-1}$ 处的散射光晕逐渐增大, 形成了无序的前驱体溶胶-凝胶相。前驱体溶液的挥发使得溶胶-凝胶相向中间态薄膜相转变。在旋涂进行 50 s 后, 在 GIWAXS 图谱中 $q = 4.8$, 8.1 nm^{-1} 以及 $q = 9.0 \text{ nm}^{-1}$ 处形成了 MAPbI_3 -DMSO 中间相溶剂化物与 PbI_2 相的衍射峰。

反溶剂氯苯可以加快 DMSO 的挥发, 在一定程度上抑制碘化铅 (PbI_2) 的过度结晶, 提高薄膜的均匀性^[25]。作者团队采用原位 GIWAXS 测试实时监测了未滴加反溶剂(氯苯)、滴加反溶剂、滴加[6,6]-苯基-C61-丁酸异甲

酯(PCBM)处理的反溶剂以及滴加新型非富勒烯受体(IT-IC)处理的反溶剂的 4 种钙钛矿前驱体溶液成膜过程。在旋涂开始 55~60 s 后, 钙钛矿薄膜中各物相不再变化时, 截取了第 80 s 时的原位 GIWAXS 图谱, 如图 1b 所示, 4 种溶液条件下各物相的衍射峰强度均不相同。图 1c 进一步给出了溶剂化相、 PbI_2 和钙钛矿 (110) 相的特征衍射峰强度与 q 的关系。相较于无氯苯滴加形成的薄膜, 滴加氯苯的薄膜溶剂化物衍射峰 ($q = 4.4 \text{ nm}^{-1}$) 的强度大幅降低。如图 1d 所示, ITIC 小分子的引入会促进 MAPbI_3 -DMSO 溶剂化物的形成, 使得含有 ITIC 小分子的薄膜具

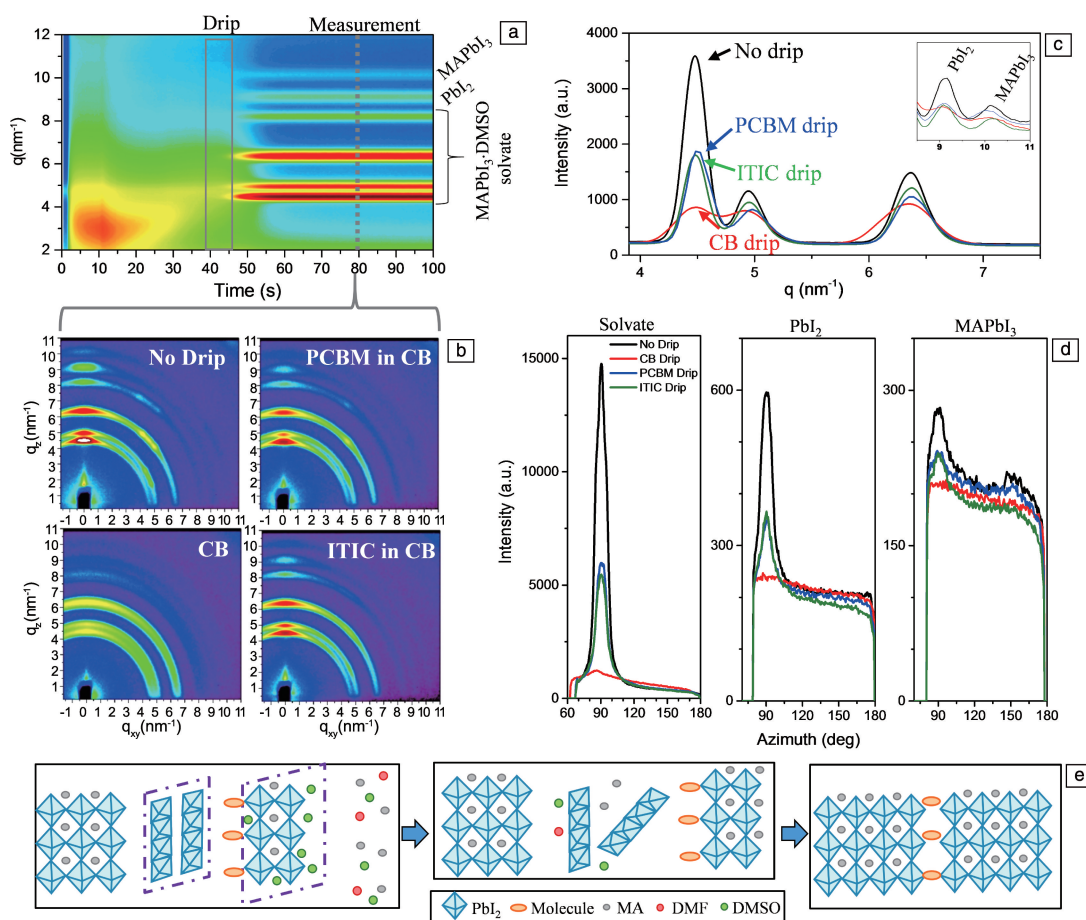


图 1 以二甲基亚砜(DMSO)和 γ -丁内酯(GBL)为溶剂的 MAPbI_3 钙钛矿前驱体溶液在没有滴加反溶剂的情况下, 旋涂过程中同步辐射 X 射线散射特性随时间变化的关系 (a); 原位 GIWAXS 测量中第 80 s 时无氯苯滴加, 滴加氯苯、PCBM 氯苯溶液及 ITIC 氯苯溶液的样品二维 GIWAXS 图谱 (b), 4 种情况下的溶剂化中间相、 PbI_2 和钙钛矿 (110) 相衍射信号的强度与衍射矢量 q 的关系 (c), 4 种情况下的溶剂化中间相、 PbI_2 和 MAPbI_3 钙钛矿衍射峰的强度与对应角度的关系 (d); 分子钝化作用对于钙钛矿结晶动力学的影响机制 (e)^[17]

Fig. 1 Time-evolution of the GIWAXS scattering features during spin-coating with respect to the scattering vector q and time for the MAPbI_3 perovskite ink in solvent mixture of DMSO and GBL without use of the drip (a); *in-situ* GIWAXS measurements performed at 80 s for solutions with the no drip, CB drip, PCBM drip and ITIC drip, showing differences in the shape and intensity of scattering (b), intensity versus q for the solvate, PbI_2 , and perovskite (110) diffraction features for the four cases (c), pole figures showing the differences in intensity and broadness of the Azimuth angle between the blank and loaded drips (d); proposed formation mechanism of perovskite via loaded dripping strategy (e)^[17] (Copyright 2018, Wiley-VCH)

有利于电荷传输的垂直取向结构,这同时也证明了溶剂化相在钙钛矿从无序溶胶-凝胶相到 MAPbI_3 相转变过程中发挥着重要作用。

根据上述实验结果,可以总结出 MAPbI_3 基钙钛矿薄膜的形成过程,如图 1e 所示,在反溶剂中引入半导体有机小分子 PCBM,促进了 MAPbI_3 -DMSO 溶剂化物的形成;DMSO 从中间相中挥发时, MAPbI_3 -DMSO 溶剂化物可作为钙钛矿生长的模板框架辅助结晶。

2.2 FAPbI_3 基三维钙钛矿结晶动力学

目前,以 FA^+ 作为主要阳离子的甲脒基钙钛矿 α - FAPbI_3 的带隙为 1.48 eV,比传统的 MAPbI_3 (1.57 eV) 更接近理想的带隙 (1.34 eV)。光活性的 α - FAPbI_3 钙钛矿在空气中的热力学不稳定性导致其倾向于转变为非钙钛矿结构的黄色相 δ - FAPbI_3 。为了稳定 α - FAPbI_3 ,常常通过同时引入 MA^+ 和 Cs^+ 来调节 α - FAPbI_3 的容忍因子,使立方相的 FAPbI_3 更加稳定^[26, 27]。

刮涂法作为可与工业化的卷对卷 (roll-to-roll) 技术相兼容的钙钛矿薄膜制备方法,具有可规模化印刷、材料利用率高、操作简单等优点。但从前驱体溶液到中间态薄膜形成的成膜机理及工艺-结构之间的关系尚不明确,现有的研究大都基于非原位表征方法,无法实时观察相变等过程^[28-30]。作者团队基于原位 GIWAXS 观测了 3 种以 FA^+ 为主要阳离子的钙钛矿体系 (FAPbI_3 , $\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_3$ 和 $\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$) 刮涂时的动态微观结构演变和转化过程^[31]。通过 Gratia 等提出的金属氧化物钙钛矿的命名法明确了钙钛矿薄膜形成相关相的晶体结构的名称^[32]。例如,立方 3C 钙钛矿相通常被称为 α 相,而中间相如六方 2H、4H、6H 通常被称为 δ 相 (首字母缩写词 2H、4H、6H 和 3C 指的是广泛用于描述氧化物钙钛矿多晶型的拉姆德符号)^[33]。

实验方法:

该原位测试是在康奈尔大学 CHESS 的 D-line 完成的。X 射线的波长为 0.972 Å,且带宽 $\Delta\lambda/\lambda$ 为 1.5%。X 射线散射信号检测器: Pilatus 200 K,像素尺寸 172 $\mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$,距离薄膜的位置 170.96 mm,入射角 0.5°,曝光时间 0.2 s。

对钙钛矿薄膜的刮涂制备、结晶过程的原位 GIWAXS 观测是在舱体内定制的刮涂设备完成的,刮刀穿过整个基材,从而铺开钙钛矿前驱体溶液。当刀片在框架中时,会阻挡所有散射信号,刀片通过并释放光束路径后,散射信号立即到达检测器。CHESS 的环境条件约 20 °C,相对湿度为 30%。对每个样品在相同温度下进行刮涂和观测。刮刀涂布速度由计算机远程控制。在溶液滴下和刮刀开始涂布/测量之间有大约 20 s 的延迟。

$\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ 前驱体溶液 (1.2 mol · L⁻¹) 是将 FAI (0.96 mol · L⁻¹)、 MABr (0.18 mol · L⁻¹)、 PbI_2 (1.014 mol · L⁻¹)、 PbBr_2 (0.186 mol · L⁻¹) 和 CsI (0.06 mol · L⁻¹) 溶解在 DMSO 和 DMF (体积比为 4:1) 的混合溶剂中,将混合后的溶液置于 60 °C 下搅拌 6 h 以上,然后过滤得到澄清的钙钛矿前驱体溶液备用。在 150 °C 下,并设置刮刀与基底间的间隙为 15 μm ,将钙钛矿前驱体溶液 (6 μL) 以 1000 mm · min⁻¹ 的涂覆速度涂覆到基底上,随后在空气中 100 °C 退火 10 min。

如图 2 所示^[31],在薄膜刮涂最初的 20 s 内,低 q 值区域 (4~8 nm⁻¹) 下出现的散射光晕为溶剂化的溶胶-凝胶前驱体相。 FAPbI_3 前驱体溶液热刮涂时在 10 s 左右形成了黄色非钙钛矿 2H (100) 相 ($q \approx 8.5 \text{ nm}^{-1}$),其是由无序的溶胶-凝胶相转变的。2H (100) 相衍射信号在 20 s 后无序的溶胶-凝胶相消失时显著增强,这说明刚刮涂完的湿膜已经完全固化并转化为 2H (100) 相。

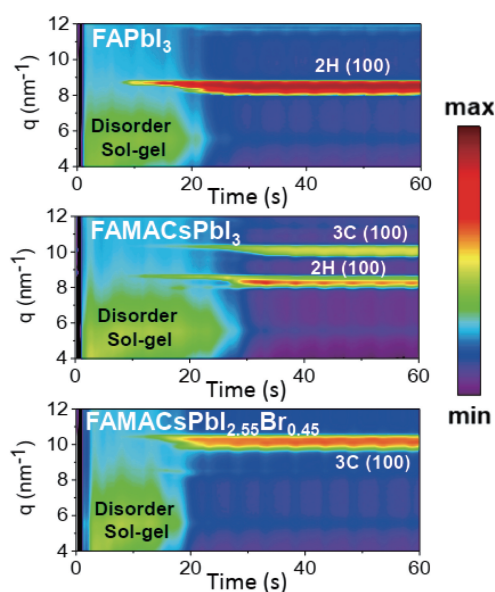


图 2 FAPbI_3 、 $\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_3$ 和 $\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ 在刮涂过程中散射特性随时间的变化关系^[31]

Fig. 2 *In-situ* GIWAXS scattering features evolution, showing ink-to-solid transformation during blade coating for FAPbI_3 , $\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_3$ and $\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ perovskite formulations^[31] (Copyright 2020, The Royal Society of Chemistry)

$\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_3$ 钙钛矿中的 MA^+ 和 Cs^+ 促进了无序溶胶-凝胶前驱体相形成非钙钛矿 2H (100) 相和钙钛矿 3C (100) 相,并且不经过中间的非钙钛矿相。进一步地将 Br^- 添加到 $\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_3$ 前驱体溶液体系中,在高温退火时,不利的中间相 (2H、6H 和 PbI_2) 就会被抑制,无需反溶剂即可形成所需的钙钛矿 3C 相。

通过上述原位实验结果,深入了解了钙钛矿溶液干燥过程和无反溶剂的相变过程,这对于混合离子钙钛矿前驱体溶液的组分设计具有重要意义,同时也为高通量大规模生产钙钛矿太阳能电池和未来商业化应用奠定了基础。作者在一定湿度的空气中刮涂了 $\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ 混合钙钛矿薄膜并制备了平面异质结 n-i-p 器件,获得最大 PCEs 为 18.2%。

2.3 Ruddlesden-Popper 型二维钙钛矿结晶动力学

广义的二维(2D)钙钛矿结构不限于 2D 材料的几何结构。2D 钙钛矿中的长链有机胺阳离子尺寸过大,以至于 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体构成的立方八面体腔室容纳不下,较大的有机离子将钙钛矿结构中的小分子(例如 MA^+)上的质子氢与卤素沿某一方向切割开,再自组装占据三维(3D)钙钛矿中 FA^+ 、 MA^+ 的位置,使得在三维方向无限延伸的八面体网络被这些大尺寸有机阳离子隔离,构成了一种特定层数 n 的、钙钛矿层被上下两层大尺寸有机阳离子所隔离的层状结构,这种特殊的层状结构被称为 2D 钙钛矿。2D 钙钛矿是一种多量子阱结构,其中无机层作为“阱”、有机层作为“垒”,由于有机层和无机层之间的介电常数差异,使得激子结合能大大增加,因而表现出和 3D 钙钛矿不同的光电性质^[34-36]。2D 钙钛矿作为一种自组装形成的多重量子阱结构,既具有 2D 材料的可溶液加工、柔性、廉价、易制备等特点,又具备钙钛矿材料结晶度高、光电性能可调和能耗损失低等特性,使得这类材料在诸多光电器件中中都表现出重要的应用价值和潜力^[37]。

Ruddlesden-Popper 型 2D 钙钛矿(RDPs)源自 3D 钙钛矿 ABX_3 结构框架,并具有显著的结构灵活性和可调性。RDPs 的化学式通式一般为 $\text{A}'_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, n 表示无机八面体 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 的层数, A' 为一价的脂肪族或芳香族的有机胺离子,例如正丁基胺(BA^+)、苯乙胺(PEA^+)等, A 为较小的有机胺离子,例如 MA^+ 、 FA^+ 等; B 为金属离子,例如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Mn^{2+} 等; X 为卤素离子。目前,基于 RP 型钙钛矿的太阳能电池效率已经超过 18%^[38]。2D 钙钛矿是有机层-多层无机 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 层堆垛-有机层交替分布的层状结构,它在衬底上具有不同生长取向。对 2D 钙钛矿太阳能电池而言,促进 2D 钙钛矿薄膜的垂直生长(即无机层的堆垛方向与衬底垂直)有利于电荷传输,进而改善电池性能^[39]。

作者团队基于原位 GIWAXS 实时追踪了不同溶剂体系和制备温度下的 2D RP 型 $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 钙钛矿前驱体溶液形成固态薄膜的整个过程^[19]。

实验方法:

该原位测试在康内尔大学 CHESS 的 D-line 完成,测

试参数: X 射线波长为 1.166 Å, 带宽 $\Delta\lambda/\lambda$ 为 1.5%。X 射线散射信号检测器: Pilatus 200K, 像素尺寸 172 $\mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$, 距离薄膜的位置为 176.76 mm, 入射角 0.25°, 积分时间为 1 s, 曝光时间 0.2 s。原位测试在腔体内定制的旋涂台上完成,用聚酰亚胺(Kapton)胶带缠绕,以保护探测器免受飞溅溶液的伤害,时间和转速由外部电脑控制。

$(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 溶液的旋涂方法分为直接旋涂法和热旋涂法。直接旋涂法:用移液枪量取 70 μL $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 溶液均匀涂布到 c-TiO₂ 衬底上,开始旋涂,旋涂转速为 5000 ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$),时间为 20 s;旋涂结束后,将样品放于 100 °C 热台上退火 10 min。热旋涂法:将 c-TiO₂ 衬底预先放在 90 °C 的加热台上处理 10 min,后立即转移到旋涂仪上,滴加 70 μL $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 溶液,开始旋涂,转速为 5000 ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$),时间为 20 s;旋涂结束后,将样品放于 100 °C 热台上退火 10 min。

如图 3a~3c 所示,低 q 值区域($2 \sim 6 \text{ nm}^{-1}$)的散射环为无序的 2D RP 型 $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 前驱体溶胶-凝胶相,随着溶剂的挥发,散射环逐渐从低 q 值区域向高 q 值区域演化。如图 3a 和 3d 所示,在室温(25 °C)环境、以纯 DMF 作为溶剂的旋涂条件下,由于溶剂逐渐挥发,RDPs 相($q = 10 \text{ nm}^{-1}$)在 20 s 左右时形成;同时,在 q 值为 3.9 和 7.7 nm^{-1} 的区域还发现了较弱的 $(\text{BAI}) \cdot (\text{MAI}) \cdot (\text{PbI}_2) \cdot \text{DMF}$ 和 $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ 晶体溶剂化物的散射特征。如图 3b 和 3e 所示,在室温环境下、采用混合溶剂($V_{\text{DMSO}} : V_{\text{DMF}} = 7 : 3$)的条件下,溶剂挥发时间增加到 80 s,这是由于 DMF 的沸点(152 °C)略低于 DMSO 的沸点(189 °C)。并且整个旋涂过程中 2D 钙钛矿相都没有出现,仅有 PbI_2 晶体($q = 8.9 \text{ nm}^{-1}$)^[21]、 PbI_2 -DMSO 溶剂化物($q = 7.9 \text{ nm}^{-1}$)和 $(\text{BAI}) \cdot (\text{MAI}) \cdot (\text{PbI}_2) \cdot \text{DMSO}$ 溶剂化物($q = 3.7, 4.3, 4.8, 6.3 \text{ nm}^{-1}$)。从图 3c 和 3f 中可知,DMSO : DMF 溶剂体系在 90 °C 的衬底温度下,溶胶-凝胶相快速消失并在 5 s 内直接转变为 RDPs 相。

如图 4a 和 4c 所示,3 种条件下制备的薄膜经过退火处理,2D 钙钛矿相和其中间相全部转化为钙钛矿相。如图 4b 所示,在室温环境、采用混合溶剂($V_{\text{DMSO}} : V_{\text{DMF}} = 7 : 3$)作为溶剂的条件下, PbI_2 -DMSO 溶剂化物等随机取向的中间相在退火处理后取向发生了明显的变化。图 4d 为 3 种条件制备的薄膜退火处理后不同矢量 q 所对应的衍射强度即相应的衍射特征,可以看到,DMSO 会明显提高 2D 钙钛矿($q = 6.3 \text{ nm}^{-1}$)的结晶质量。图 4e 为采用谢乐公式计算出的不同条件下制备的薄膜退火后(111)散射峰对应的晶粒尺寸,采用 DMSO : DMF 体系、在 90 °C 的衬底温度下制备得到的晶粒尺寸较大,约为

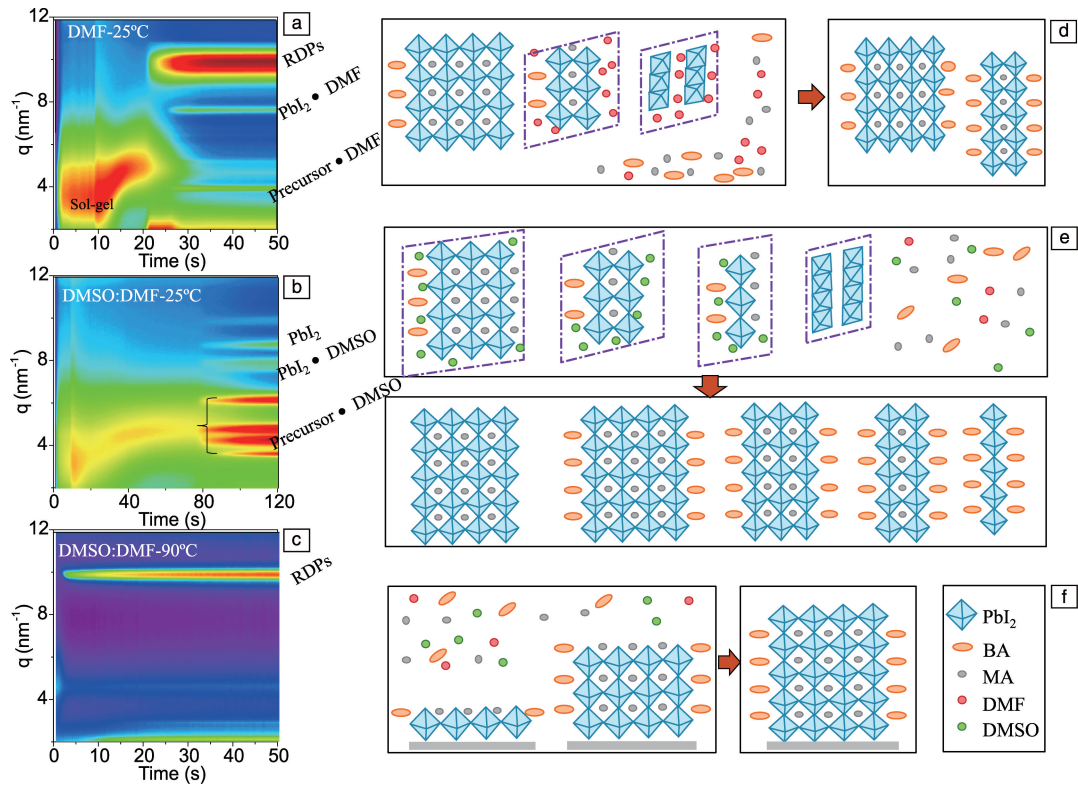


图 3 RP 型二维钙钛矿 (RDPs) 在旋涂过程中 GIWAXS 散射特性随时间变化的关系 (a~c) 及其组装示意图 (d~f) ^[19]

Fig. 3 *In-situ* GIWAXS scattering features evolution for the formation of the Ruddlesden-Popper (RP) 2D perovskite (a~c) and the corresponding schematic model (d~f) ^[19] (Copyright 2018, Wiley-VCH)

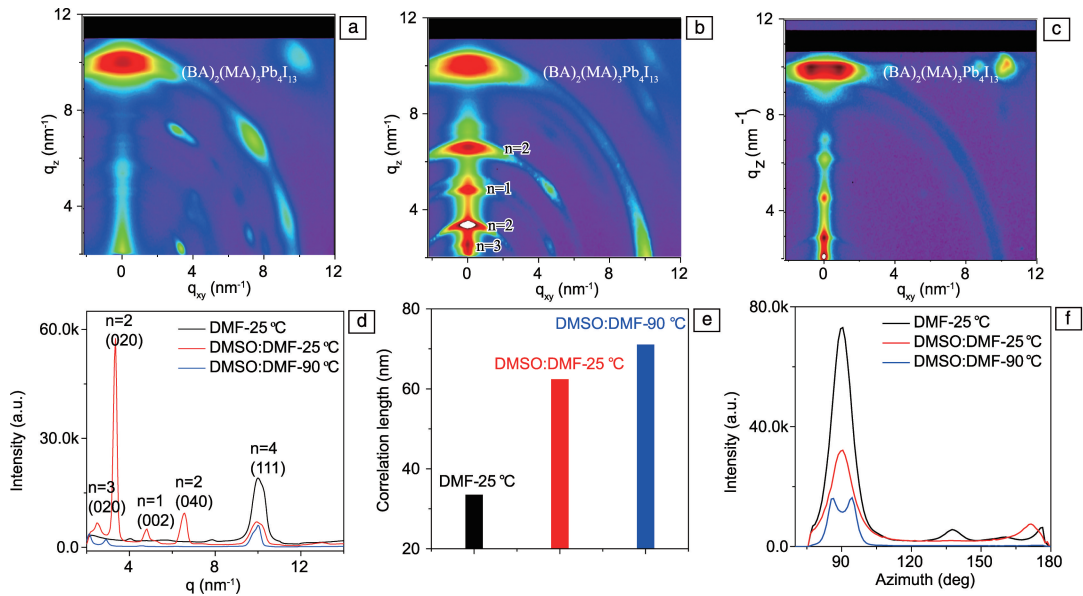


图 4 不同温度、溶剂条件下制备的薄膜退火处理后的二维 GIWAXS 图谱: (a) DMF-25 °C, (b) DMSO : DMF-25 °C 和 (c) DMSO : DMF-90 °C; 以上薄膜对应的衍射信号强度随衍射矢量 q 变化的关系 (d); 计算得到的晶粒尺寸 (e); 显示方位角宽度差异的关系 (f) ^[19]

Fig. 4 Ex-GIWAXS patterns for the thermal-annealed films prepared with different solvents and temperatures: (a) DMF-25 °C, (b) DMSO : DMF-25 °C and (c) DMSO : DMF-90 °C; the corresponding diffraction features for the films (d); crystal grain size calculated by Sherrer formula (e); the pole figures showing the differences in broadness of the azimuth angle (f) ^[19] (Copyright 2018, Wiley-VCH)

71.1 nm。图 4f 为展现方位角差异的极点图, 采用混合溶剂、在室温下制备得到的薄膜退火后在 90° 和 165° 处有散射峰, 表明薄膜中钙钛矿取向性增强; 而采用 DMSO : DMF 体系、在 90 ° 的衬底温度下制备的薄膜退火后仅在 90° 处有散射峰, 结合图 4c GIWAXS 图中尖锐离散的布拉格点, 说明在 90 ° 制备的钙钛矿晶粒高度取向。

2.4 Alternating Cation in the Interlayer (ACI)型二维钙钛矿结晶动力学

Alternating Cation in the Interlayer (ACI) 型 2D 钙钛矿中大尺寸的有机阳离子在相邻无机层的间隔中交替循环排列, 其化学通式为 $A'A_nB_nX_{3n+1}$ [40]。A 位为“钙钛矿化”阳离子 FA^+ 等, A 位阳离子不仅和在传统 2D 钙钛矿中一样填充在无机钙钛矿层的空隙中, 而且还与特定的间隔阳离子 A' 一起填充在中间有机层中。截至目前, 有关报道中胍基阳离子 (GA^+) 是唯一能够形成 ACI 型结构的 A' 阳离子。

ACI 型 2D 钙钛矿自报道以来器件效率较低, 并且成膜动力学尚无研究。为了深入研究 ACI 型 2D 钙钛矿结晶生长动力学, 建立结晶动力学-薄膜性质-器件性能之间的关联, 作者团队基于原位 GIWAXS 研究了不同制备工艺下的 ACI 型 2D 钙钛矿 (GA) (MA)₃Pb₃I₁₀ ($n=3$) 体系在旋涂过程中的相变过程及复杂的相转化机制 [18]。

实验方法:

原位 GIWAXS 测试条件与 2.3 节相关测试条件相同。

钙钛矿电池光吸收层的制备:

(1) 直接旋涂制备: 移取 60 μL 、1.2 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的钙钛矿前驱体溶液均匀涂布在提前处理好的 TiO₂ 衬底上, 旋涂工艺包括两个工段, 分别为 500 ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)/3 s 和 4000 ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)/60 s; 随后将得到的薄膜在 80 °C 退火 15 min。整个旋涂过程中不使用任何反溶剂也不用提前预热 TiO₂ 衬底。

(2) 反溶剂辅助制备: 与直接旋涂法采用的前驱体溶液和旋涂工艺相同, 在旋涂第二工段开始 15 s 时将 300 μL 的氯苯溶液滴加在钙钛矿表面中心位置; 随后将得到的薄膜进行退火处理, 退火条件为 80 °C、15 min。

(3) 热旋涂制备: 旋涂之前, 将 TiO₂ 基底在 100 °C 预热 10 min; 移取 70 μL 、1.2 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的钙钛矿前驱体溶液, 快速地滴加在热基底上, 旋涂工艺为 4000 ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)/25 s; 随后, 将得到的薄膜在 80 °C 退火 10 min。

如图 5a 和 5b 所示, 在 ACI 型 2D 钙钛矿 (GA) - (MA)₃Pb₃I₁₀ 薄膜旋涂的初始阶段, GIWAXS 图像中在低 q 值区域 ($2 \sim 7 \text{ nm}^{-1}$) 处存在着对应于无序的溶胶-凝胶前驱体相的散射光晕, 随着溶剂的挥发, 大约 60 s 时, 低

q 值区域的散射晕消失, PbI₂、GA₂PbI₄ 和溶剂化中间相开始形成。反溶剂使得溶剂挥发速度变快, 薄膜固化时间提前, 发生在旋涂过程的 40 s 左右, 更快的溶剂萃取抑制了 PbI₂ 的形成, 使得溶剂化中间相的强度大幅增强。从图 5c 可知, 热旋涂成膜过程中前驱体的散射光晕快速消失, 这是由于滴加在预热基底上的溶剂挥发太快。溶剂在旋涂过程中的不断挥发促进了溶胶-凝胶相到固态薄膜的转变, 在 $q=4.70, 5.13, 6.55$ 和 8.40 nm^{-1} 处形成了有序的溶剂化中间相的衍射峰 [18], 在 $q=9.20$ 和 10.32 nm^{-1} 处分别形成了 PbI₂ 和 ACI 型钙钛矿 (GA) - (MA)₃Pb₃I₁₀ 的衍射特征峰 [41]。

以上 3 种不同的薄膜旋涂体系和方法使得钙钛矿前驱体溶液向钙钛矿相的转变过程完全不同, 这种相转变动力学之间的差异造成了最终薄膜性质不同。在反溶剂法旋涂薄膜的条件下, 观察到了明显的 ACI 相, 表明反溶剂会导致无序相向钙钛矿相的直接结晶。而在热旋涂时, GA₂PbI₄ 相占主导地位。图 5d ~ 5f 分别对应于 3 种薄膜的 2D GIWAXS。相比热旋涂方法尖锐离散的布拉格点, 直接旋涂薄膜中较强的溶剂化中间相和 ACI 钙钛矿的衍射环表明, 直接旋涂方法得到的晶粒生长取向比较随机。图 5g 和 5h 为 3 种薄膜溶剂化中间相和钙钛矿相的衍射信号强度随衍射矢量 q 变化的关系, 直接旋涂法、反溶剂法和热旋涂法的溶剂化中间相特征峰从 MAPbI₃ 的 $q=4.49 \text{ nm}^{-1}$ 处依次移动到了 4.71, 4.80 和 4.85 nm^{-1} 。 q 值增大表明晶格变小, 这可能是由于溶剂化相中残留了溶剂或两种不同尺寸的阳离子 MA^+ 和 GA^+ 共存造成的。

以上分析揭示了经历无序的溶胶-凝胶前驱体相到中间相、最后到 ACI 钙钛矿相的相转变的复杂成膜过程。成膜过程中的中间相的产生和消耗是薄膜相分离和缺陷形成的关键, 决定了量子阱的生长以及器件性能, 因此对薄膜形成过程中中间相的动力学转变的理解非常重要。通过在动力学上控制成膜过程中的相变, 获得了光电转换效率高达 14.7% 的高性能 2D ACI 太阳能电池 [18]。

2.5 CsPbI₂Br 基全无机钙钛矿结晶动力学

有机无机杂化钙钛矿的有机阳离子 MA^+ 、 FA^+ 热力学不稳定, 易迁移挥发降解。全无机钙钛矿由于其材料固有的热稳定性, 薄膜中离子迁移很难发生, 稳定高效的无机钙钛矿也是钙钛矿/硅叠层太阳能电池的理想候选材料 [42-44]。CsPbI₂Br 全无机钙钛矿由于带隙比较合适, 约 1.9 eV, 相转变温度比较低, 加之其相对较好的湿度和温度稳定性, 得到了研究人员的广泛关注, 目前 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池的效率已经突破了 17% [45-47]。

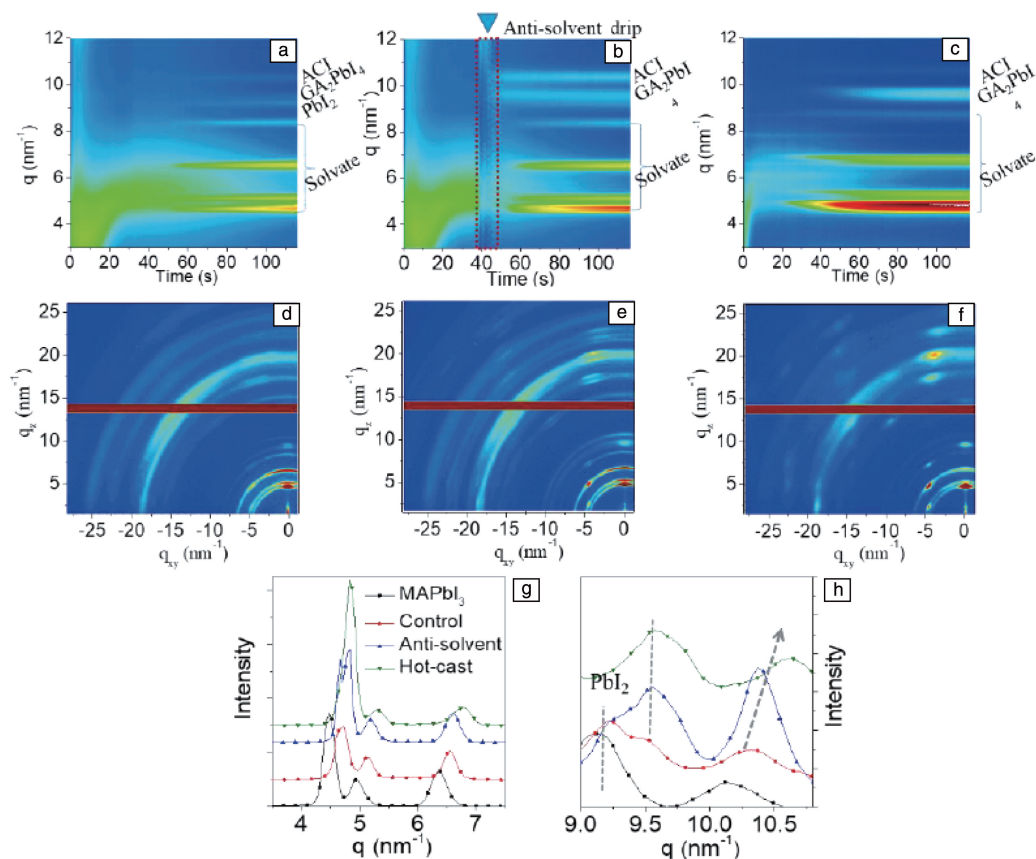


图 5 直接旋涂法、反溶剂法和热旋涂法旋涂制备薄膜时散射特性随时间变化的关系(a~c), 相应薄膜旋涂结束时的二维 GIWAXS 图谱(d~f), 相应薄膜的溶剂化中间相和钙钛矿相的衍射信号强度随衍射矢量 q 变化的关系(g, h)^[18]

Fig. 5 *In-situ* GIWAXS analysis showing the dynamical transformation from disordered precursor to perovskite for the control, antisolvent (chlorobenzene)-processed, and hot-cast samples, respectively (a~c), 2D GIWAXS snapshots taken at the end of spin coating showing different textures for the corresponding films, respectively (d~f), the intensity vs. q for the diffraction features of the MAPbI₃, control, antisolvent-processed, and hot-cast films (g, h)^[18] (Copyright 2019, American Chemical Society)

作者团队基于原位 GIWAXS 技术研究了 CsPbI₂Br 基全无机钙钛矿刮涂过程中的结晶动力学^[20]。该原位测试观测与实验过程的实验条件和 2.2 节实验条件相同。在一定湿度条件下进行刮涂, 对钙钛矿前驱体溶液 (6~10 μL) 以 2000 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的刮涂速度涂覆于干燥的 TiO₂ 基底上, 工作台温度从 25, 80, 100 到 130 $^{\circ}\text{C}$ 不等。将刮涂好的薄膜在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下热退火 10 min。

图 6a~6c 展示了在 25, 80 和 130 $^{\circ}\text{C}$ 基底温度下刮涂过程中散射特性随时间变化的关系, 在低 q 值 (约 2~6 nm^{-1}) 区域处均显现出散射光晕, 为无序的溶胶-凝胶相, 随溶剂进一步挥发 (以衬底温度为 80 和 130 $^{\circ}\text{C}$ 时的散射晕圈消失表示) 钙钛矿结晶, 并在较高的 q 值 (约 10~22 nm^{-1}) 处出现了衍射信号。测试结果表明, 衬底温度不同时, 薄膜形成时的结构演变动力学过程明显不同。在衬底温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 溶液挥发速度远低于高温条件下, 湿膜保持无序的胶体溶胶-凝胶状态, 这一现象

与 DMF 和 DMSO 混合溶剂条件下 MAPbI₃ 前驱体溶液结晶过程高度结晶的溶剂化相相似^[48]; 而在衬底温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 60 s 左右后就形成了钙钛矿相; 在衬底温度为 130 $^{\circ}\text{C}$ 条件下时可观察到钙钛矿的直接结晶, 没有观察到从 CsPbBr₃ 到 CsPbI₂Br 的逐步结晶过程, 如图 6f 所示。同时, 在衬底温度为 130 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 溶胶-凝胶相衍射信号明显变弱, 并且在 10 s 左右就开始结晶 (图 6c)。微弱衍射信号表明, 由于高温时溶剂挥发快, 导致了溶胶-凝胶状态较早开始变化, 开始结晶时间和结晶持续时长对温度的强相关性表明了钙钛矿结晶与溶胶-凝胶状态下溶剂的挥发有关。图 6d 为刮涂结束时拍摄的原位 GIWAXS 的衍射信号强度与衍射矢量 q 的关系图, 当将衬底温度从 80 升高到 130 $^{\circ}\text{C}$ 时, 所有衍射信号都向高 q 值移动, 表明晶格常数减小。图 6g 为 CsPbBr₃ 相向 CsPbI₂Br 逐步转化成核的结晶示意图, 图 6e 中测试结果表明了采用衬底温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 制备时的晶体生长以及 (100) 衍射峰的半峰宽 (FWHM) 值的演变。

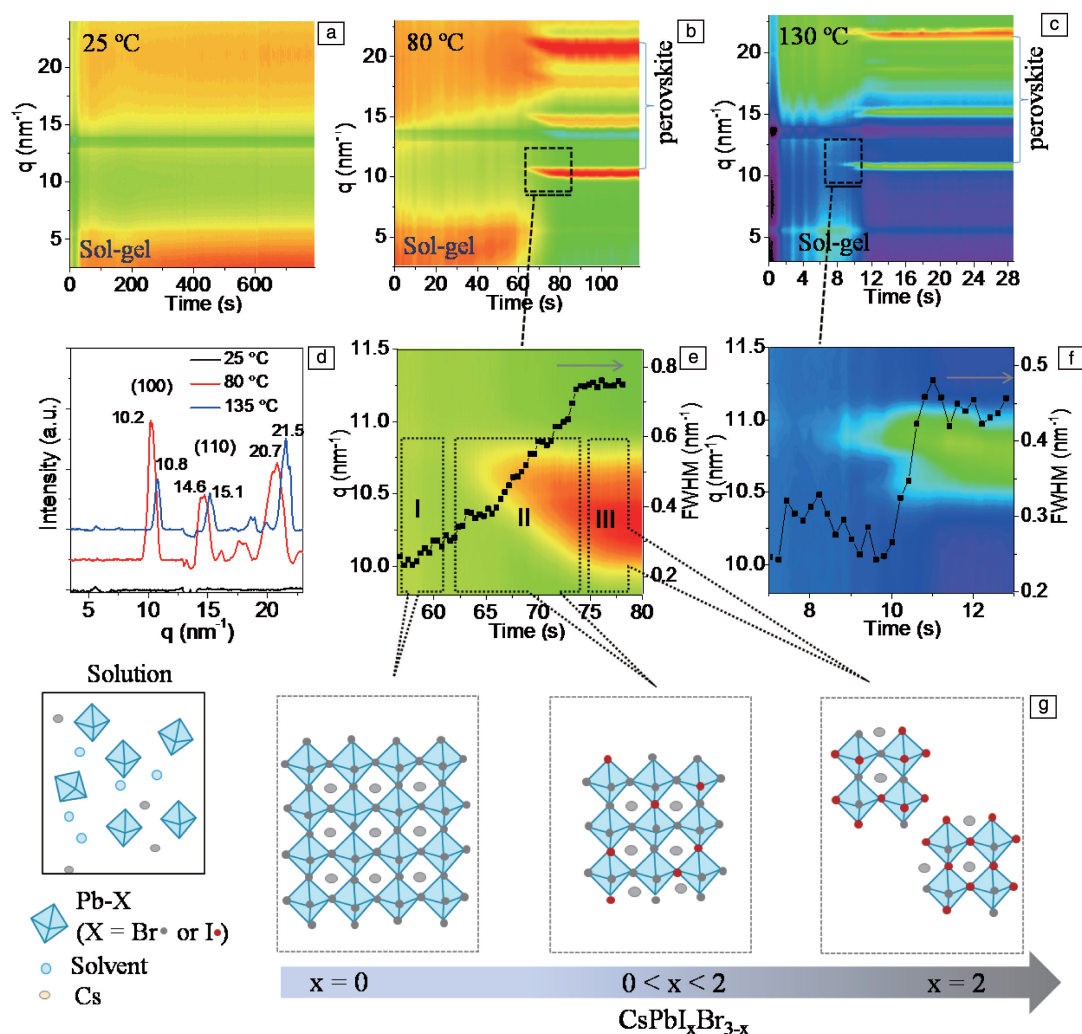


图6 CsPbI₂Br 无机钙钛矿在不同温度下刮涂过程中散射特性随时间变化的关系(a~c): (a) 25 °C, (b) 80 °C 和(c) 130 °C; 在刮涂结束时拍摄的二维 GIWAXS 衍射信号强度随衍射矢量 q 变化的关系(d); 钙钛矿结构演变 GIWAXS 图谱和钙钛矿(100) 相衍射峰半峰宽随晶体生长的变化: (e) 80 °C, (f) 130 °C; CsPbBr₃ 相向 CsPbI₂Br 相逐步转化的结晶示意图(g)^[20]

Fig. 6 *In-situ* GIWAXS measurements during ambient scalable blading at different processing temperatures of 25 °C (a), 80 °C (b) and 130 °C (c), respectively; the corresponding intensity versus q for the diffraction features for the 2D GIWAXS snapshots taken at the end of the blading (d); the evolution of perovskite structure and FWHM value of the (100) diffraction peak during crystal growth for the blading cases at 80 °C (e) and 130 °C (f), respectively; (g) schematic illustration of sequential crystallization blade-coated at the processing temperature of 80 °C^[20] (Copyright 2019, Elsevier)

对采用衬底温度 80 °C 制备 CsPbI₂Br 基全无机钙钛矿的 GIWAXS 原位分析表明, 在成膜过程中存在从 CsPbBr₃ 到 CsPbI₂Br 的逐步结晶过程。干燥前驱体溶液层时增强的溶质传递有利于高质量结晶, 故这样的逐步结晶对成膜非常重要。在 25 °C 的衬底温度条件下, CsPbI₂Br 结晶应该是在刮涂结束后高温热退火时发生的, 该结晶速度过快难以形成高质量的薄膜。在上述研究结果指导下制备的大面积 CsPbI₂Br 薄膜具有良好的光电性能, 面积为 0.03 cm² 的器件效率可达 14.7%, 1.00 cm² 的器件效率可达到当时大面积器件的最高效率 12.5%^[20]。

3 结 语

通过同步辐射 X 射线散射技术对钙钛矿结晶过程中原子和分子的动态行为进行原位捕获和解析, 揭示了材料晶相转变和缺陷形成机制。这主要得益于同步辐射 X 射线散射技术可以在原子和分子尺度上对薄膜内部进行原位动态监测和解析的优势。可通过结晶过程的“中间相”动力学调控策略有效减少缺陷的形成, 实现光电性质的有效增强。希望科研人员继续借助同步辐射 X 射线技术, 在低缺陷钙钛矿晶体的可控制备、结晶动力学-电荷

传输特性关联性方面开展原创性研究, 推动钙钛矿光电技术的发展。

参考文献 References

- [1] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best Research-Cell Efficiency Chart [EB/OL]. (2022-06-01) [2022-06-30]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [2] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2009, 131(17): 6050-6051.
- [3] PARK N. Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2013, 4(15): 2423-2429.
- [4] KIM H S, IM S H, PARK N, *et al.* Journal of Physical Chemistry [J], 2014, 118(11): 5615-5625.
- [5] NOH J H, IM S H, HEO J H, *et al.* Nano Letters[J], 2013, 13(4): 1764-1769.
- [6] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J, *et al.* Nature Photonics [J], 2014, 8(7): 506-514.
- [7] YANG G, REN Z, LIU K, *et al.* Nature Photonics[J], 2021, 15(9): 681-689.
- [8] PETRUS M L, SCHLIPF J, LI C, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2017, 7(16): 1700264.
- [9] TAN K W, MOORE D T, SALIBA M, *et al.* ACS Nano[J], 2014, 8(5): 4730-4739.
- [10] MOORE D T, SAI H, TAN K W, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2015, 137(6): 2350-2358.
- [11] HU Q, ZHAO L, WU J, *et al.* Nature Communications[J], 2017, 8(1): 1-9.
- [12] ALSARI M, BIKONDOA O, BISHOP J, *et al.* Energy and Environmental Sciences[J], 2018, 11(2): 383-393.
- [13] CHEN Z, SHIU M, MA J H, *et al.* Nature Communications[J], 2018, 9(1): 1336.
- [14] BRUENING K, DOU B, SIMONAITIS J, *et al.* Joule[J], 2018, 2(11): 2464-2476.
- [15] GRECO A, HINDERHOFER A, DAR M, *et al.* Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2018, 9(23): 6750-6754.
- [16] XUE J, WANG R, WANG K L, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2019, 141(35): 13948-13953.
- [17] NIU T, LU J, MUNIR R, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(16): 1706576.
- [18] ZHANG Y, WANG P, TANG M C, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2019, 141(6): 2684-2694.
- [19] ZHANG X, MUNIR R, XU Z, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(21): 1707166.
- [20] FAN Y, FANG J, CHANG X, *et al.* Joule[J], 2019, 3(10): 2485-2502.
- [21] MUNIR R, SHEIKH A D, ABDELSAMIE M, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(2): 1604113.
- [22] MASI S, RIZZO A, MUNIR R, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2017, 7(14): 1602600.
- [23] BARRIT D, CHENG P, TANG M C, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(47): 1807544.
- [24] LI J, DAGAR J, SHARGAIEVA O, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2021, 11(10): 2003460.
- [25] JEON N, NOH J, KIM Y, *et al.* Nature Materials[J], 2014, 13(9): 897-903.
- [26] PELLET N, GAO P, GREGORI G, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2014, 126(12): 3215-3221.
- [27] SALIBA M, MATSUI T, SEO J Y, *et al.* Energy and Environmental Sciences[J], 2016, 9(6): 1989-1997.
- [28] DENG Y, XU S, CHEN S, *et al.* Nature Energy[J], 2021, 6(6): 633-641.
- [29] ZENG L, CHEN S, FORBERICH K, *et al.* Energy and Environmental Sciences[J], 2020, 13(12): 4666-4690.
- [30] CHU S, CHEN W, FANG Z, *et al.* Nature Communications [J], 2021, 12(1): 1-9.
- [31] TANG M, FAN Y, BARRIT D, *et al.* A Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(3): 1095-1104.
- [32] GIRI G, LI R, SMILGIES D M, *et al.* Nature Communications[J], 2014, 5(1): 1-8.
- [33] RAMSDELL L S. American Mineralogist[J], 1947, 32(1/2): 64-82.
- [34] LIANG Y, SHANG Q, WEI Q, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(39): 1903030.
- [35] ZHOU N, SHEN Y, LI L, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2018, 140(1): 459-465.
- [36] HOFFMAN J M, STRZALKA J, FLANDERS N C, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(33): 2002812.
- [37] LI X, HOFFMAN J M, KANATZIDIS M G. Chemical Reviews[J], 2021, 121(4): 2230-2291.
- [38] ZHAO X, LIU T, KAPLAN A B, *et al.* Nano Letters[J], 2020, 20(12): 8880-8889.
- [39] YANG Y, LIU C, MAHATA A, *et al.* Energy and Environmental Sciences[J], 2017, 10(10): 2095-2102.
- [40] SOE C, STOUMPOS C, KEPENEKIAN M, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(45): 16297-16309.
- [41] JODŁOWSKI A, YÉPEZ A, LUQUE R, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2016, 55(48): 14972-14977.
- [42] LIU C, YANG Y, SYZGANTSEVA O, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(32): 2002632.
- [43] GU X, XIANG W, TIAN Q, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2021, 133(43): 23348-23354.
- [44] WANG X, WANG Y, CHEN Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2021, 33(44): 2103688.
- [45] WANG P, ZHANG X, ZHOU Y, *et al.* Nature Communications[J], 2018, 9(1): 2225.
- [46] QIN M, CHAN P F, LU X. Advanced Materials [J], 2021, 33(51): 2105290.
- [47] CHEN W, LI D, CHEN X, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2022, 32(5): 2109321.
- [48] LI J, MUNIR R, FAN Y, *et al.* Joule[J], 2018, 2(7): 1313-1330.

(编辑 惠 琼)