

衬底温度对蒸汽辅助沉积法制备钙钛矿薄膜 微观结构的影响

刘华秋^{1,2} 朱大明^{1,2} 刘 星^{1,2} 季庚午^{1,2} 杨迎国^{1,3} 文 闻^{1,3} 高兴宇^{1,3}

1 (中国科学院上海应用物理研究所 张江园区 上海 201204)

2 (中国科学院大学 北京 100049)

3 (中国科学院微观界面物理与探测重点实验室 上海 201800)

摘要 通过调控薄膜生长衬底温度,提出了一种改良的蒸汽辅助沉积法制备有机-无机混合钙钛矿薄膜,可以更为可控优化薄膜生长条件。用同步辐射掠入射 X 射线衍射(Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD)结合扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、紫外可见吸收谱(UV-Visible Absorption Spectrum)等表征方法证明衬底温度对制备的钙钛矿薄膜质量具有重要的作用:较低的衬底温度(约 70 °C)有助于钙钛矿晶粒的形成,其结晶性、晶面择优生长取向均较好,同时具有较高的光吸收性能;当衬底温度升高时(100 °C、125 °C),所制备的钙钛矿薄膜结晶性变弱,晶体择优生长取向明显变差,光吸收性能随之下降。研究结果有助于进一步优化蒸汽辅助沉积法制备钙钛矿薄膜工艺。

关键词 同步辐射掠入射 X 射线衍射, 钙钛矿薄膜, 改良的蒸汽辅助沉积法, 衬底温度

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.060104

Influences of substrate temperature on the structure of the perovskite films prepared using a vapor-assisted solution process

LIU Huaqiu^{1,2} ZHU Daming^{1,2} LIU Xing^{1,2} JI Gengwu^{1,2} YANG Yingguo^{1,3}
WEN Wen^{1,3} GAO Xingyu^{1,3}

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Zhangjiang Campus, Shanghai 201204, China)

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

3(Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Background: The crystallinity and morphology of perovskite thin film have decisive roles on its device performance in the perovskite solar cells. The perovskite thin film can be prepared using a vapor-assisted solution process, which needs to be thoroughly investigated to improve its crystallinity and morphology. **Purpose:** We attempt to study the influence of the substrate temperature on the crystallinity and morphology of perovskite thin film prepared using the vapor-assisted solution process. **Methods:** The perovskite thin films were prepared using a modified vapor-assisted solution process with different substrate temperatures, which were characterized by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), UV-visible absorption spectrum, and scanning electron microscope (SEM).

国家自然科学基金(No.11175239、No.11405253、No.11405257、No.U1332205)、上海市科委项目(No.14DZ2261200)资助

第一作者: 刘华秋, 男, 1992 年出生, 2013 年毕业于复旦大学, 现为硕士研究生, 主要从事钙钛矿薄膜的制备、表征以及性能测试研究
通信作者: 高兴宇, E-mail: gaoxingyu@sinap.ac.cn; 杨迎国, E-mail: yangyingguo@sinap.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.11175239, No.11405253, No.11405257, No.U1332205), Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No.14DZ2261200)

First author: LIU Huaqiu, male, born in 1992, graduated from Fudan University in 2013, master student, mainly engaged in the preparation of perovskite thin film characterization and performance testing

Corresponding author: GAO Xingyu, E-mail: gaoxingyu@sinap.ac.cn; YANG Yingguo, E-mail: yangyingguo@sinap.ac.cn

收稿日期: 2016-03-18, 修回日期: 2016-04-18

Results: GIXRD analysis shows that the perovskite thin film prepared *via* the vapor-assisted solution process with a low substrate temperature of 70 °C exhibits favorite crystallinity with better preferential crystalline orientation than those prepared at higher temperatures (100 °C and 125 °C). UV-Visible absorption spectra show the optical absorption intensity of perovskite thin film prepared with a low substrate temperature of 70 °C is the largest. SEM results support the GIXRD results, which show the perovskite crystal size and the film morphology change dramatically with increasing substrate temperature. **Conclusion:** Based on the above results, the crystallinity, morphology and the optical absorption of perovskite thin film prepared using the modified vapor-assisted solution process are sensitive to the substrate temperature during the preparation. In general, a low substrate temperature in the modified vapor-assisted solution process is more desirable to prepare perovskite films with good crystallinity and high optical absorption.

Key words GIXRD, Perovskite thin film, Modified vapor-assisted solution process, Substrate temperature

近年来,有机-无机混合钙钛矿太阳能电池由于具有高效率 and 价格低廉等优点,发展迅速^[1],基于卤化铅钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X}=\text{Cl}$ 、 I 、 Br)的全固态薄膜太阳能电池效率从 3.8%^[2]迅速地增长到 20%以上^[3],具有广泛的应用前景。卤化铅钙钛矿是一种直接带隙材料,并在整个可见光波段中展现出了强吸光能力,其光学吸收系数高于 10^4 cm^{-1} ^[4]。该类材料是双极性的,可以同时传输电子和空穴,且电子和空穴具有非常大的传输距离,可达到 100 nm 以上,甚至超过 $1 \mu\text{m}$,这使得器件中的钙钛矿薄膜可以充分吸收太阳光能量^[5-7]。薄膜钙钛矿电池光电转换效率主要由钙钛矿薄膜、空穴传输层以及电子传输层的性质决定。其中,钙钛矿薄膜的形貌和结晶性能够直接影响载流子的传输与复合,对电池光电转化效率有很大影响^[8-9],所以钙钛矿薄膜的制作工艺在钙钛矿太阳能电池的制备中至关重要。

钙钛矿薄膜的制备灵活多样,目前已报道的方法大体可以分为:一步法、两步法等^[10-17]。一步法主要有一步溶液旋涂法、双源共蒸法等;两步法则主要有浸泡法、两步旋涂法、蒸汽辅助沉积法^[18-19]等。尽管溶液旋涂法制备钙钛矿薄膜简单快速,但溶液旋涂制备的钙钛矿薄膜往往表现出薄膜覆盖率不高,形貌差异较大,从而导致钙钛矿太阳能电池的制备重复性较低。采用双源共蒸法制备的钙钛矿薄膜具有很多优点,如薄膜杂质缺陷少、结构致密且表面均一性好,但是它需要高真空环境,对设备要求很高,消耗能量巨大。与溶液旋涂法和双源共蒸法相比,蒸汽辅助沉积法首先通过溶液旋涂法制备形貌可控的碘化铅薄膜,然后在低温常压环境($<150 \text{ }^\circ\text{C}$,氮气手套箱环境)实现碘甲胺蒸汽与碘化铅薄膜的反应,制得的钙钛矿薄膜具有完全的表面覆盖率、低的表面粗糙度和较大尺寸的晶粒,制膜质量优于传统溶液法,且整个制备过程对真空度无要求,也比共蒸法经济环保,因此这一方法兼

具了前两种方法的优点。例如, Yang 课题组^[18]报道的蒸汽辅助沉积法将钙钛矿前驱体碘化铅(PbI_2)和甲基碘甲胺 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (Methylammonium Iodide, MAI) 蒸镀到衬底上,然后两者互相反应生成钙钛矿薄膜,辅以 spiro-OMeTAD 为空穴传输层制备了平面异质结电池,效率达到 12.1%^[18]; 2014 年, Kanatzidis 对 Yang 的方法进行优化,转移了 PbI_2 薄膜的位置,使 PbI_2 薄膜与 MAI 气体的反应处于一个较低的温度($<150 \text{ }^\circ\text{C}$),更好地控制了钙钛矿薄膜的形貌,电池效率稳定在 10% 以上^[19]。尽管这种方法具有非常高的薄膜均匀性和结晶性以及完全的表面覆盖率,然而目前这种方法制备的钙钛矿太阳能电池的转换效率远低于溶液旋涂法和双源共蒸法制备的器件效率,有必要进一步优化薄膜工艺,大幅提升器件效率。因此,本文报道了一种改进的蒸汽辅助沉积法钙钛矿薄膜的制备方法,即调控钙钛矿薄膜生长衬底温度,并进一步采用同步辐射掠入射 X 射线衍射(Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD) 结合扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、紫外可见吸收谱(UV-Visible Absorption Spectrum)等表征方法进行了系统研究。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用的 PbI_2 (纯度 99%)、N,N-二甲基甲酰胺(Dimethylformamide, DMF) 购自 Aldrich 公司, MAI (纯度 99.5%) 购自于西安宝莱特公司,高温双面胶购自 3M 公司,其余实验中所使用的化学试剂包括乙醇、丙酮、异丙醇均购自国药集团。

1.2 钙钛矿薄膜制备

1.2.1 溶液配制

取 231 mg PbI_2 固体粉末溶于 0.5 mL DMF 溶

剂，配成浓度为 $462 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的碘化铅溶液，置于 70°C 的加热板上搅拌 1 h 以上备用。

1.2.2 薄膜制备

将氧化铟锡(Indium-Tin Oxide, ITO)导电玻璃依次放在乙醇、丙酮、乙醇中各超声清洗 20 min，然后保存在乙醇中，使用前用氮气吹干，并采用臭氧等离子体清洗 ITO 表面；在 ITO 导电玻璃表面旋涂($2500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 30 s) PbI_2 的 DMF 溶液，制备 PbI_2 薄膜，并置于 70°C 的热台上 15 min 烘干。

改进的蒸汽辅助沉积法：用高温双面胶将 PbI_2 薄膜粘在玻璃培养皿盖下，培养皿内放置 MAI 粉末，调节衬底温度(70°C 、 100°C 、 125°C)，培养皿放置于 150°C 的加热板上加热 1 h (在手套箱中， N_2 气环境下进行)，使 MAI 蒸汽与 PbI_2 薄膜充分反应形成钙钛矿薄膜。

1.2.3 退火处理

待样品温度退至室温，用异丙醇将钙钛矿表面残留的 MAI 清洗干净，放置于 110°C 的热台上退火处理 25 min (手套箱环境下进行)。

1.3 测试方法

本文中 GIXRD 实验是在上海同步辐射装置衍射站 BL14B1 上完成的^[20]。BL14B1 为弯铁束线，储存环的能量为 3.5 GeV，实验中采用的 X 射线波长为 $\lambda=0.06887 \text{ nm}$ 。一维面外 GIXRD 信号使用 NaI 点探测器收集；二维(Two-dimensional, 2D) GIXRD 采用 MarCCD 面探测器收集，掠入射角度

为 0.2° ，曝光时间为 20 s。为了消除使用的 X 射线波长的影响，GIXRD 图谱的坐标采用衍射矢量 q 表示：

$$q=4\pi\sin\theta/\lambda \quad (1)$$

式中： θ 是衍射角的一半； λ 是 X 射线波长。衍射实验都在室温和空气中测量。薄膜的紫外可见吸收谱是使用 Hewlett Packcard UV-3010 紫外可见分光光度计测试的。SEM 是在上海同步辐射装置光刻线站上获取。

2 结果与分析

为了全面地表征钙钛矿薄膜的结晶性及其晶面取向的变化，首先采用二维掠入射 X 射线衍射对样品进行了表征，所选用的 X 射线掠入射角度为 0.2° ，其入射深度约为 $1 \mu\text{m}$ (小于各个薄膜的厚度)，从而可以有效避免因薄膜厚度不同而产生的影响，其结果如图 1 所示。从图 1 可以看出，三个样品在径向波矢量 $q_r = 10 \text{ nm}^{-1}$ 、 20 nm^{-1} 、 22.6 nm^{-1} 有很强的环形衍射峰出现，分别对应着钙钛矿晶体的 (110)、(220)和(310)晶面^[21-22]。而随着碘甲胺蒸汽和碘化铅薄膜反应衬底温度的升高，图 1(b)和(c)中钙钛矿薄膜(110)和(220)晶面的衍射峰强度逐渐下降，表明钙钛矿薄膜的结晶性变弱，薄膜微观结构变差。同时，图 1(a-c)三个图中沿不同方向均出现了若干小峰($q_r \approx 14.5 \text{ nm}^{-1}$ 、 17.5 nm^{-1})，信号可能是来自 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，这有待进一步论证^[23]。

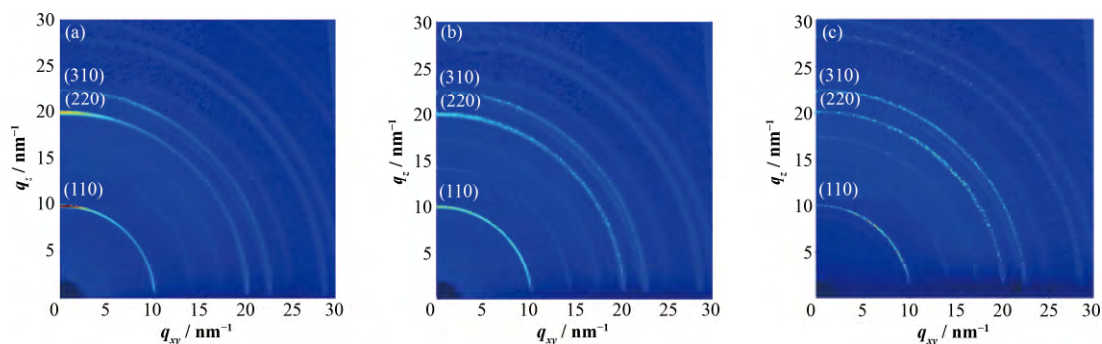


图 1 衬底温度分别为 70°C (a)、 100°C (b)、 125°C (c)下制备的钙钛矿薄膜二维掠入射 X 射线衍射图
Fig.1 2D GIXRD diagram of the perovskite thin films prepared with a substrate temperature of 70°C (a), 100°C (b), 125°C (c), respectively.

以上结果表明，蒸汽辅助沉积法中的衬底温度对反应形成的钙钛矿薄膜的结晶性有很大的影响。值得注意的是，在 $q_r=9.1 \text{ nm}^{-1}$ (PbI_2 的(001)衍射峰)附近这个位置，没有出现明显衍射信号，表明本文改进的蒸汽辅助沉积法所制备的钙钛矿薄膜中并未有残留的 PbI_2 相存在，这种 PbI_2 信号在很多蒸汽辅助沉积法制备的钙钛矿薄膜中都有观测到^[11,24]，进一步说明改善衬底温度有助于碘甲胺蒸汽与碘化铅

薄膜充分反应形成钙钛矿晶体。钙钛矿薄膜(110)衍射峰的强度随方位角度的变化反映了晶粒生长取向情况，与薄膜的光电性质密切相关^[25]。图 2 为钙钛矿薄膜(110)衍射峰($q_r=10 \text{ nm}^{-1}$)随方位角的分布情况。图 2 表明衬底温度为 70°C 时，钙钛矿晶体(110)衍射峰主要集中在方位角为 90° 的方向，证明这种衬底温度下形成的钙钛矿晶粒有很强的面外择优取向^[26-27]，这将十分有助于提升钙钛矿薄膜的电荷传

输速率^[25]；相反，在衬底温度为 100 °C 和 125 °C 时，钙钛矿薄膜(110)衍射峰在方位角为 90°的方向大大变弱，根本没有表现出择优的面外取向^[26-27]，反而在方位角为 20°-60°和 120°-160°的大范围内出现了较强的分布较宽衍射信号，反映了这些薄膜中大量晶粒随机分散在一定倾斜的面外方位角范围内，表明较高的衬底温度不利于钙钛矿薄膜形成具有面外择优取向的钙钛矿晶粒，限制了钙钛矿光伏器件的电荷传输效率^[25]。

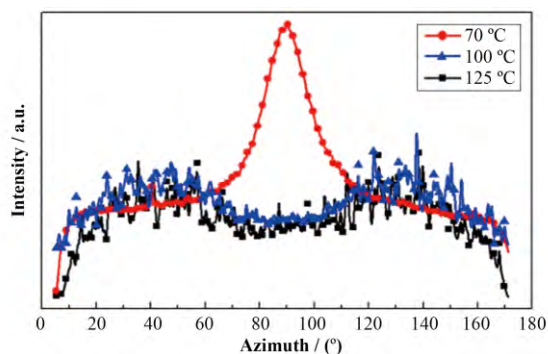


图 2 衬底温度分别为 70 °C、100 °C、125 °C 下制备的钙钛矿薄膜(110)衍射峰的生长取向情况

Fig.2 (110) diffraction peaks as functions of azimuth angle for the perovskite thin films prepared with a substrate temperature of 70 °C, 100 °C, 125 °C, respectively.

为了进一步定量讨论不同衬底温度钙钛矿薄膜的结晶性，我们处理图 1，分别得到衍射强度随 q_r 的分布（相同 q_r 对方位角进行积分）和一维面外掠入射 X 射线衍射谱并进行比较分析，结果如图 3(a)和(b)所示。图 3(a)表明，当衬底温度为 70 °C 时，钙钛矿晶体结构的主要本征衍射峰(110)和(220)信号普遍较强，而衬底温度为 100 °C 和 125 °C 时，钙钛矿晶体的本征峰强度比较弱，这表明随着衬底温度的升高，对应的钙钛矿薄膜的结晶性逐渐变差，尤其是(110)衍射峰强度的显著减弱表明形成的钙钛矿晶粒减少、晶粒间的有序堆积性比较差^[12,28]。有趣的是与图 3(a)相比，图 3(b)中衬底温度为 70 °C 时面外 X 射线衍射峰(110)和(220)信号与其它两个样品差别明显变大，特别是衍射峰(110)差别变得尤其大。这个结果表明，高的衬底温度不仅减少了钙钛矿薄膜的结晶度，而且更重要的是破坏了形成的钙钛矿晶粒的(110)晶面的面外择优取向。根据图 3(a)中钙钛矿沿(110)晶面方向的晶粒尺寸可以采用谢乐公式计算，经粗略估算三种情况下制备的钙钛矿晶粒平均尺寸均为亚微米级，这与文献报道的情况相符合^[18-19]。

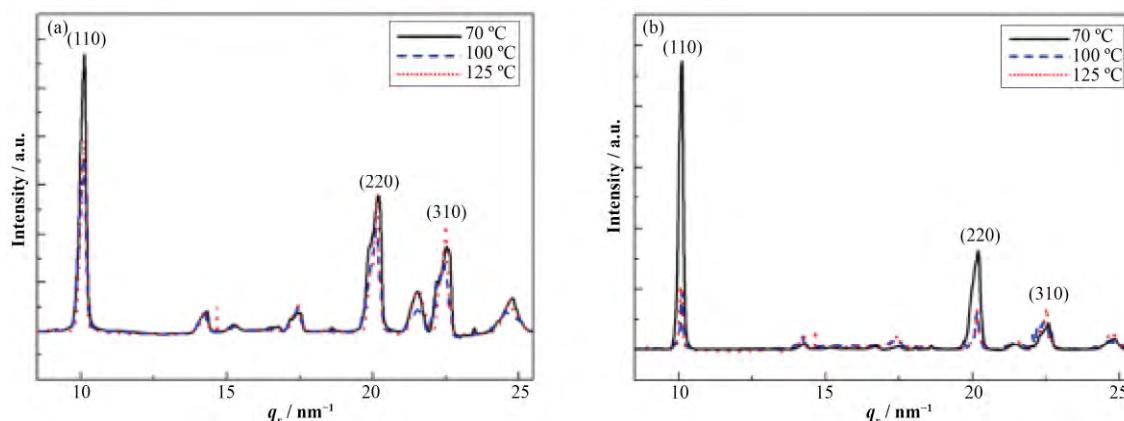


图 3 衬底温度分别为 70 °C、100 °C、125 °C 下制备的钙钛矿薄膜面外掠入射 X 射线衍射图

(a) 二维衍射谱方位角积分，(b) 面外掠入射 X 射线衍射图

Fig.3 Out-of-plan GIXRD of the perovskite thin films prepared with a substrate temperature of 70 °C, 100 °C, 125 °C, respectively. (a) Radially integrated intensity plots along azimuth (0°-180°) as the function of q_r , (b) Out-of-plan GIXRD of the perovskite thin films

图 4 是衬底温度分别为 70 °C、100 °C、125 °C 下制备的钙钛矿薄膜的扫描电镜图，从图 4 中可以看出，制备的钙钛矿薄膜表面形貌的演化情况。其中图 4(a-c)是放大 10 000 倍率的扫描电镜图，可以较为清楚地看到钙钛矿薄膜表面的覆盖率随衬底温度的演化情况。将图 4(c)与(a)和(b)相比，可看到衬底温度为 125 °C 下制备的钙钛矿薄膜表面覆盖率明显较差，形成了比较明显的晶界，有比较大面积的孔洞，孔洞的产生可能与钙钛矿晶粒达到一定温

度后晶体生长方向发生变化有关。图 4(d-f)是放大 30 000 倍率的扫描电镜图，可以更为清楚地看到形成的钙钛矿薄膜表面的微观形貌及晶块的尺寸。图 4(d)是衬底温度为 70 °C 下制备的钙钛矿薄膜，钙钛矿晶粒形貌比较清楚，钙钛矿晶粒大小为 100-200 nm，与谢乐公式估算结果接近，也与相关文献报道比较符合^[18-19]。图 4(e)是衬底温度为 100 °C 下制备的钙钛矿薄膜，薄膜表面形貌已经发生了很大变化，钙钛矿晶体非常不规则且大小差异

很大，无法分辨钙钛矿晶粒的尺寸，说明衬底温度的提升会导致钙钛矿晶体形态的变化，这可能与钙钛矿薄膜晶体生长方向的改变有关。图 4(f)是衬底温度为 125 °C 下制备的钙钛矿薄膜，钙钛矿薄膜呈更大尺寸的不规则块状堆积，且其形状与图 4(d)中的钙钛矿方块晶粒明显不同，衍射结果证明薄膜中

大量晶粒取向分散在不同的倾斜面外角度，大尺寸的块状堆积是多个钙钛矿晶粒受衬底高温影响重组形成的^[29]，其本身并不是单晶，所以钙钛矿晶体(110)衍射峰的宽度并未发生显著的细化。以上结果进一步说明控制衬底温度的变化会影响钙钛矿晶体的形成和钙钛矿薄膜的形貌。

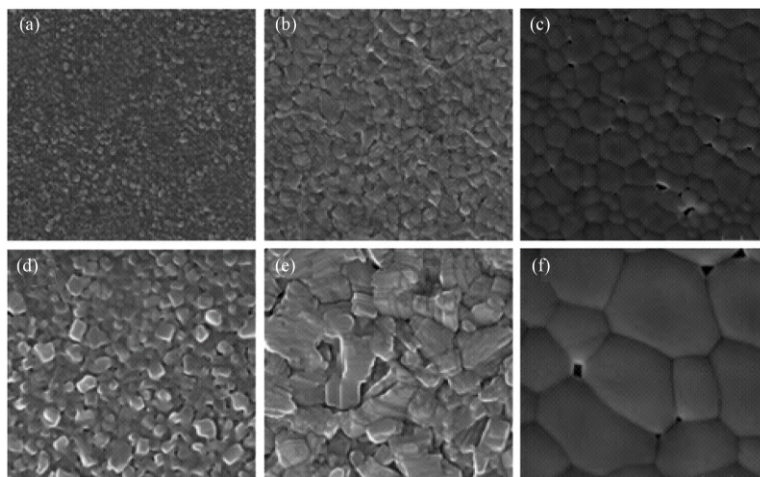


图 4 衬底温度分别为 70 °C (a, d)、100 °C (b, e)、125 °C (c, f)下制备钙钛矿薄膜的扫描电镜图
Fig.4 SEM topography of the perovskite films prepared with a substrate temperature of 70 °C (a, d), 100 °C (b, e), 125 °C (c, f), respectively.

光吸收也是钙钛矿薄膜的重要性能，采用紫外-可见光吸收谱对制备的薄膜进一步进行表征。图 5(a)为衬底温度分别为 70 °C、100 °C、125 °C 下制备的钙钛矿薄膜的光学吸收情况，70 °C 下反应形成的钙钛矿薄膜表现出很强的光学吸收，较高温度下(100 °C、125 °C)反应形成的钙钛矿薄膜的光学吸收相近且较低。实验中直接测量钙钛矿薄膜的光吸收强度变化可能来自两个方面：1) 不同衬底温度下反应形成的钙钛矿薄膜的结晶性差异导致材料光吸收性能变化；2) 由于钙钛矿薄膜形成的衬底温度不同，生长条件发生变化，碘甲烷和碘化铅的反应速

率和反应程度有所不同，可能会导致形成的薄膜膜厚不同^[13]。为了避免不同膜厚的影响，参考 Kanatzidis 采用的归一化方法^[19]，以 850 nm 处相对吸收度为 0，峰强最高处 428 nm 处相对吸收度为 1，图 5(b)是不同衬底温度制备的钙钛矿薄膜归一化紫外-可见光吸收图谱。从图 5 中可以看出，钙钛矿薄膜的吸收光谱的吸收边缘是在 780 nm，计算其带隙为 1.59 eV，与大多数文献中所报道的钙钛矿的紫外-吸收光谱相符合^[30]。归一化后，可以清楚地看到 750 nm 处钙钛矿特征信号峰^[19]，随着衬底温度的变化发生偏移，在较低温度下，该峰的强度明显高于

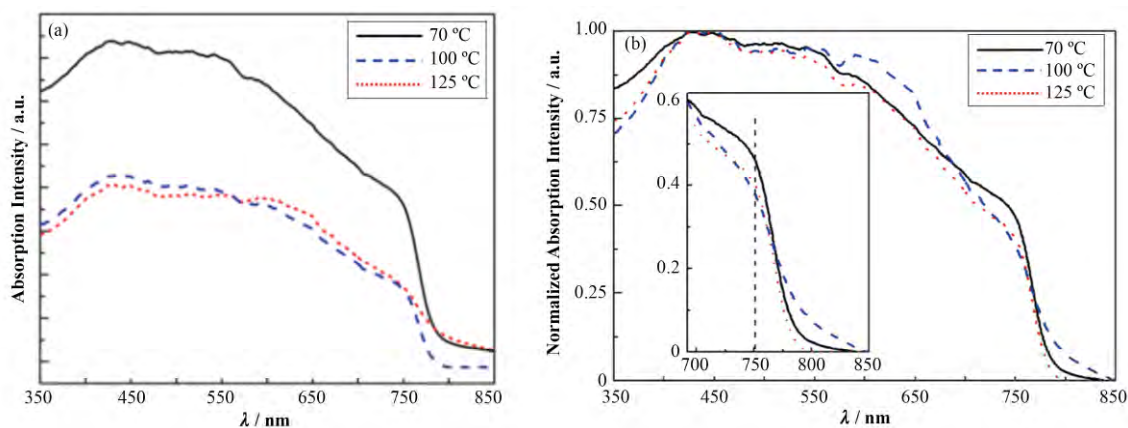


图 5 衬底温度为 70 °C、100 °C、125 °C 下制备的钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱(a)及其归一化结果(b)
Fig.5 UV-visible absorption spectra of the perovskite thin films prepared using different substrate temperatures (70 °C, 100 °C, 125 °C) (a) and those spectra after the normalization (b), respectively.

在其他两个较高温度点下制备的钙钛矿薄膜的特征峰。表明钙钛矿的结晶性在衬底温度较低时最好且钙钛矿的吸收也较强,有助于电池性能提升。

3 结语

本文报道了一种改良的蒸汽辅助沉积法钙钛矿薄膜的制备方法,即调控钙钛矿薄膜生长衬底温度,并采用 GIXRD 系统表征了不同衬底温度下蒸汽辅助沉积法制备的钙钛矿薄膜的微结构。结果表明衬底温度低(约 70 °C)有助于形成结晶性较好和沿面内择优生长的钙钛矿晶体,因而薄膜表现出更好的吸光性;而当衬底温度升高时(100 °C、125 °C),所制备的钙钛矿薄膜结晶性与晶体择优生长方向变差,因而薄膜表现出较差的吸光性。本文结果证明了衬底温度对蒸汽辅助沉积法制备钙钛矿薄膜的形貌、结晶性及择优生长取向的重要性,有助于进一步优化钙钛矿薄膜的制备工艺,今后工作将着重控制不同较低衬底温度以得到更佳质量的薄膜。

致谢 感谢上海同步辐射装置 BL14B1 衍射光束线站工作人员在实验中给予的帮助。

参考文献

- Hodes G, Cahen D. Photovoltaics: perovskite cells roll forward[J]. *Nature Photonics*, 2014, **8**: 87–88. DOI: 10.1038/nphoton.2014.5
- Kojima A, Teshima K, Shirai Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(17): 6050–6051. DOI: 10.1021/ja809598r
- Yang W S, Noh J H, Jeon N J, *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange[J]. *Science*, 2015, **348**(6240): 1234–1237. DOI: 10.1126/science.aaa9272
- Singh S P, Nagarjuna P. Organometal halide perovskites as useful materials in sensitized solar cells[J]. *Dalton Transactions*, 2014, **43**: 5247–5251. DOI: 10.1039/c3dt53503g
- Chung I, Lee B, He J, *et al.* All solid state dye-sensitized solar cells with high efficiency[J]. *Nature*, 2012, **485**: 486–489. DOI: 10.1038/nature11067
- Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, *et al.* CH₃NH₃Sn_xPb_(1-x)I₃ perovskite solar cells covering up to 1060 nm[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **5**(6): 1004–1011. DOI: 10.1021/jz5002117
- Green M A, Baillie A H, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2014, **8**: 506–514. DOI: 10.1038/nphoton.2014.134
- Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, *et al.* Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**: 151–157. DOI: 10.1002/adfm.201302090
- Dualeh A, Tétreault N, Moehl T, *et al.* Effect of annealing on film morphology of organic-inorganic hybrid perovskite solid-state solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**: 3250–3258. DOI: 10.1002/adfm.201304022
- Carnie M J, Charbonneau C, Davies M L, *et al.* A one-step low temperature processing route for organolead halide perovskite solar cells[J]. *Chemical Communications*, 2013, **49**(72): 7893–7895. DOI: 10.1039/c3cc44177f
- Burschka J, Pellet N, Moon S J, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. *Nature*, 2013, **499**: 316–319. DOI: 10.1038/nature12340
- Xiao Z Q, Dong C, Bi Y, *et al.* Solvent annealing of perovskite-induced crystal growth for photovoltaic-device efficiency enhancement[J]. *Advanced Materials*, 2014, **26**: 6503–6509. DOI: 10.1002/adma.201401685
- Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. *Nature*, 2013, **501**: 395–398. DOI: 10.1038/nature12509
- Era M, Hattori T, Taira T, *et al.* Self-organized growth of PbI₂-substrated layered perovskite quantum well by dual-source vapor deposition[J]. *Chemistry of Materials*, 1997, **9**(1): 8–10
- Im J, Kim H, Park N. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: one-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃[J]. *APL Materials*, 2014, **2**(8): 815101–815108. DOI: 10.1063/1.4891275
- Lin Q, Armin A, Nagiri R, *et al.* Electro-optics of perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2014, **284**: 1038–1044. DOI: 10.1038/nphoton.2014.284
- Zhao Y, Zhu K. CH₃NH₃Cl-assisted one-step solution growth of CH₃NH₃PbI₃: structure, charge-carrier dynamics, and photovoltaic properties of perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**: 9412–9418. DOI: 10.1021/jp502696w
- Chen Q, Zhou H, Hong Z, *et al.* Planar heterojunction

- perovskite solar cells *via* vapor-assisted solution process[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, **136**(2): 622–625. DOI: 10.1021/ja411509g
- 19 Feng H, Stoumpos C C, Zhao L, *et al.* Controllable perovskite crystallization at a gas-solid interface for hole conductor-free solar cells with steady power conversion efficiency over 10%[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, **136**: 16411–16419. DOI: 10.1021/ja509245x
- 20 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
- 21 Xiao M D, Huang F Z, Huang W C, *et al.* A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, **53**: 9898–9903. DOI: 10.1002/anie.201405334
- 22 Malinkiewicz O, Yella A, Lee Y H, *et al.* Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers[J]. Nature Photonics, 2014, **8**: 128–132. DOI: 10.1038/nphoton.2013.341
- 23 Yang J L, Siempelkamp B D, Liu D Y, *et al.* Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using *in situ* techniques[J]. ACS Nano, 2015, **9**(2): 1955–1963. DOI: 10.1021/nn506864k
- 24 Cao D H, Stoumpos C C, Malliakas C D, *et al.* Remnant PbI_2 , an unforeseen necessity in high-efficiency hybrid perovskite-substrated solar cells?[J]. APL Materials, 2014, **2**: 091101. DOI: 10.1063/1.4895038
- 25 Ishii A, Jena A K, Miyasaka T. Fully crystalline perovskite-perylene hybrid photovoltaic cell capable of 1.2 V output with a minimized voltage loss[J]. APL Materials, 2014, **2**: 091102. DOI: 10.1063/1.4895039
- 26 Tan K W, Moore D T, Saliba M, *et al.* Thermally induced structural evolution and performance of mesoporous block copolymer-directed alumina perovskite solar cells[J]. ACS Nano, 2014, **8**(5): 4730–4739. DOI: 10.1021/nn500526t
- 27 Grancini G, Marras S, Prato M, *et al.* The impact of the crystallization processes on the structural and optical properties of hybrid perovskite films for photovoltaics[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, **5**(21): 3836–3842. DOI: 10.1021/jz501877h
- 28 Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, *et al.* Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2014, **24**: 151157. DOI: 10.1002/adfm.201302090
- 29 Deng Y, Peng E, Shao Y, *et al.* Scalable fabrication of efficient organolead energy trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers[J]. Environmental Science, 2015, **8**: 1544. DOI: 10.1039/c4ee03907f
- 30 Liang P W, Liao C Y, Chueh C C, *et al.* Additive enhanced crystallization of solution-processed perovskite for highly efficient planar-heterojunction solar cells[J]. Advanced Materials, 2014, **26**: 3748–3754. DOI: 10.1002/adma.201400231