

# 甲胺铅碘前驱体薄膜放置过程中物质结构演变及对后续钙钛矿薄膜的影响

孟银霞<sup>a,b</sup> 李占国<sup>a\*</sup> 冯宇祥<sup>a</sup> 张吉东<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>长春理工大学, 高功率半导体激光国家重点实验室 长春 130022;

<sup>b</sup>中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

**摘要** 系统研究了甲胺铅碘(MAPbI<sub>3</sub>)前驱体薄膜在室温大气中放置过程的物质结构变化过程,发现甲胺铅碘前驱体进一步生成了更多的MAPbI<sub>3</sub>钙钛矿,大约220 min后MAPbI<sub>3</sub>钙钛矿不再增加而且仍有前驱体。此外还分析了这种结构演变对后续钙钛矿薄膜热退火结果的影响,发现放置后的甲胺铅碘前驱体薄膜退火过程中的X射线衍射强度和紫外-可见吸收均比新制备的薄膜的低,而且通过原子力表面形貌图的对比发现,放置后的薄膜热退火后的薄膜晶体尺寸远小于新制备的甲胺铅碘前驱体薄膜热退火后的晶体尺寸,放置后的薄膜晶体尺寸约为0.2 μm,新制备的薄膜晶体尺寸约为1.1 μm。主要原因在于:甲胺铅碘前驱体薄膜由于在室温大气中放置过程中多生成了部分甲胺铅碘(MAPbI<sub>3</sub>),因此晶体成核数量较多,晶粒数量增加,晶体存在较多缺陷,薄膜结晶度低,所以退火时X射线衍射强度和光谱强度较低,同时晶粒尺寸变小。研究为探讨甲胺铅碘钙钛矿生成机理提供了新的思路 and 方向,属于甲胺铅碘钙钛矿薄膜性质的基础性研究,对实际生产和工业应用有一定指导意义。

**关键词** 甲胺铅碘前驱体薄膜;放置过程;物质结构演变;热退火

中图分类号:O649.1;O657.9

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)07-0818-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.07.160417

过去的几年时间里,钙钛矿太阳能电池得到突飞猛进的发展。2009年,Miyasaka和他的科研团队在研究染料敏化太阳能电池(DSSC)时首次将甲胺铅碘(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>)和甲胺溴碘(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>)作为光敏化剂吸附在二氧化钛上<sup>[1]</sup>,分别制备出了效率为3.8%和3.13%的钙钛矿太阳能电池(PSC),为太阳能电池领域开辟了一条新的路径。随着2012年固态空穴传输材料(HTM)的引入,特别是使用Spiro-OMeTAD(2'-7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene)<sup>[2]</sup>代替了原来的传统材料,电池效率提升到9.7%<sup>[3]</sup>。钙钛矿太阳能电池领域的迅速发展,也在国际上引起了广泛关注,2013年,钙钛矿太阳能电池被《Science》评选为十大科学突破之一<sup>[4]</sup>。到目前为止,钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经突破了20%<sup>[5]</sup>。钙钛矿太阳能电池受到科研界的广泛探索<sup>[6-8]</sup>,主要是因为其活性层代表性物质甲胺铅碘具有较合适的禁带宽度(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>禁带宽度为1.5 eV),与太阳光谱匹配而有较高的光吸收性能,能最大程度吸收几乎所有的可见光<sup>[9-10]</sup>。

人们研发了多种制备高质量钙钛矿太阳能电池活性层的方法<sup>[11-12]</sup>,以CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>为例主要有:溶液法、真空沉积法<sup>[13]</sup>和气相辅助溶液法<sup>[14]</sup>。其中溶液法操作简单,按沉积步骤分为一步法和两步法。一步法是将PbI<sub>2</sub>和CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I按照一定的摩尔比(1:1、1:1.5和1:3等)溶解在有机溶剂中制成CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>溶液,旋涂制膜,经过热退火等处理手段,最后制成钙钛矿器件。PbI<sub>2</sub>和CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I的摩尔比为1:1时,由于可控性差,实验重复性并不理想<sup>[8]</sup>。人们发现当CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I过量时,甲胺铅碘钙钛矿薄膜质量更好,有利于器件的制作<sup>[15-16]</sup>。因此选择过量的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I制作CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>前驱体薄膜已经成为钙钛矿研究的热点<sup>[17-18]</sup>。

甲胺铅碘前驱体薄膜在放置过程中,薄膜颜色由灰黑色逐渐变成黑褐色,退火后变成黑色,其中的

2016-10-17 收稿,2016-11-21 修回,2016-12-29 接受

国家自然科学基金资助项目(61430037,11474036);吉林省科技厅项目(20140520139JH);吉林省教育厅基金(2015174)

通讯联系人:张吉东,副研究员;Tel/Fax:0431-85262897;E-mail:jd Zhang@ciac.ac.cn;研究方向:光电器件制备及性能研究

共同通讯联系人:李占国,副研究员;Tel/Fax:0431-85583390;E-mail:lzhg000@126.com;研究方向:光电器件制备及性能研究

演变过程与机理至今没有明确的探讨。本文通过原位 X 射线衍射、紫外-可见吸收光谱以及原子力形貌等表征手段,深入研究甲胺铅碘前驱体薄膜在室温大气中的结构演变过程,以及这种演变对后续钙钛矿薄膜的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);微区 X 射线衍射仪(Smartlab,日本理学公司,光管电压 40 kV,光管电流 30 mA);Seiko SPI3800N 型扫描探针显微镜(日本精工公司)。碘化铅( $\text{PbI}_2$ ,西安宝莱特光电科技有限公司,纯度 99.99%,CAS No:10101-63-0);碘甲胺( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ,西安宝莱特光电科技有限公司); $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,含量大于 99.5%,购自天津市北联精细化学品开发有限公司。基底采用  $2.0 \times 2.0$  cm 的玻璃片。

### 1.2 实验方法

旋涂前的基底,分别用丙酮和乙醇超声两次,30 min/次,放入体积比为 7:3 的 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合溶液 90 °C 温度下加热直至溶液中无明显气泡上升,将玻璃基底用去离子水超声 30 min,并完全漂洗待用。使用前,基底用  $\text{N}_2$  完全吹干,旋涂一层较薄的聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)。

$\text{PbI}_2$  的浓度是 1 mol/L,  $\text{PbI}_2$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  的摩尔比是 1:1.5,溶剂采用  $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF),制成  $\text{MAPbI}_3$  溶液。旋涂转速为 2000 r/min,时间为 60 s,制成若干薄膜样品。实验和测试环境的相对湿度为 30% ~ 40%。双光束紫外可见分光光度计,光谱范围 400 ~ 800 nm,步长 1 nm;Smartlab 微区 X 射线衍射仪,配备 Anton Parr DHS 1100 热台,扫描范围  $2\theta$  为  $5^\circ \sim 15^\circ$  和  $5^\circ \sim 40^\circ$ ,扫描速率为 5 s 每步,步长为  $0.05^\circ$ ;扫描探针显微镜扫描方式为敲击模式。第一部分样品在室温条件下进行紫外-可见吸收光谱原位表征和 X 射线衍射原位表征;第二部分样品立即进行热退火处理,分别测试紫外-可见吸收光谱、原位 X 射线衍射强度和原子力表面形貌;第三部分样品在室温大气中放置 220 min 后进行热退火处理,然后进行与第二部分样品相同的测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的光学性质

$\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜在室温大气条件下放置过程中,薄膜由初始的灰黑色逐渐变成黑褐色,退火后变成黑色。我们利用紫外-可见吸收光谱来原位表征  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜在放置过程中的光学性质。图 1 是  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜室温放置过程中不同时间的紫外-可见吸收光谱,一开始的吸收强度比较小,对应着只有很少的甲胺铅碘钙钛矿生成,放置过程中  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜的吸收有所增加,220 min 后吸收光谱不再变化,并且随着时间延长,吸收光谱有微弱红移现象,说明甲胺铅碘前驱体薄膜在室温放置过程中逐渐有甲胺铅碘钙钛矿生成直至 220 min 后停止<sup>[19]</sup>。

图 2A 是新制备的  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜 100 °C 退火前后的紫外-可见吸收光谱,图 2B 是  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜在室温大气中静置 220 min 后 100 °C 退火前后的紫外-可见吸收光谱。退火后两种薄膜的吸收强度均有所增加,并且存在红移现象,符合文献[20]报道的结果,进一步说明有  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿生成。退火前,450 nm 附近,新制备的薄膜吸收强度为 0.352,放置 220 min 的薄膜吸收强度为 0.37;750 nm 附

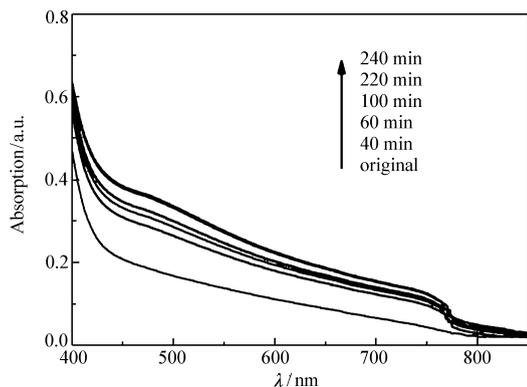


图 1  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜室温放置过程中不同时间的紫外-可见吸收光谱

Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of  $\text{MAPbI}_3$  precursor thin film at different aging times

近,新制备的薄膜吸收强度为 0.072,放置 220 min 的薄膜吸收强度为 0.11 左右。由于在放置过程中,薄膜生成了部分  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿,所以放置过的薄膜紫外-可见吸收整体稍高于新制备的薄膜。退火后,450 nm 附近,新制备的薄膜吸收强度为 0.814,吸收光谱有微弱的红移趋势,放置 220 min 的薄膜吸收强度大约为 0.784,曲线约有 25 nm 的红移;750 nm 附近,新制备的薄膜吸收强度为 0.173,放置 220 min 的薄膜吸收强度为 0.201,少许红移,范围在 15 nm 左右。

$\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜在放置过程中,有  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿生成。因此紫外-可见光谱吸收有一定程度增加。退火后,放置过的  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜相应的薄膜吸收强度比新制备的薄膜相应的薄膜吸收强度稍低。

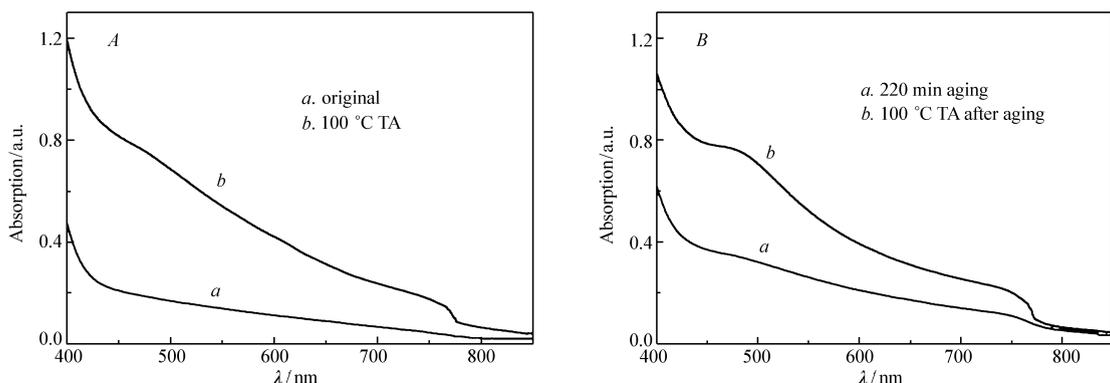


图 2 室温大气中放置前(A)、放置 220 min 后(B)  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜 100 °C 退火前后的紫外-可见吸收光谱  
Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of as prepared(A) and aged for 220 min in air at room temperature(B)  $\text{MAPbI}_3$  precursor thin film before(a) and after(b) annealing at 100 °C for 30 min

## 2.2 薄膜的结晶结构分析

图 3A 是  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜旋涂后的原位 X 射线衍射图。图 3B 是  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜主要衍射峰强度随时间的变化规律图。可以发现,恒温过程中,薄膜的 5 个甲胺铅碘前驱体的衍射峰( $2\theta = 6.5^\circ$ 、 $8.0^\circ$ 、 $9.5^\circ$ 、 $11.5^\circ$ 和  $13.05^\circ$ ) 随时间延长强度在减弱,甲胺铅碘钙钛矿的(110)衍射峰( $2\theta = 14.1^\circ$ ),随时间延长强度增强,220 min 后各衍射峰强度基本保持不变。说明  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜在室温大气放置过程中(220 min 左右),甲胺铅碘前驱体在减少,同时有甲胺铅碘钙钛矿生成。

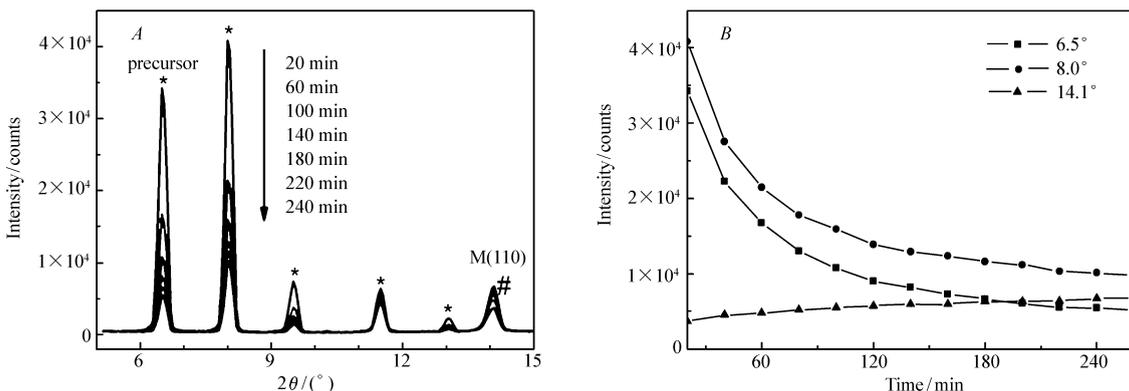


图 3  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜室温下不同时间的 X 射线衍射图(A),  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜主要衍射峰强度随时间变化的规律图(B)

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of  $\text{MAPbI}_3$  precursor thin film at different time during aging times(A), and the variation of the intensity of main diffraction peak of  $\text{MAPbI}_3$  precursor thin film during aging(B)

图 4A 和 4B 分别是新制备的  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜和室温大气中放置 220 min 后的  $\text{MAPbI}_3$  前驱体薄膜的原位退火 X 射线衍射图。可以看出:退火前二者在  $2\theta = 14.1^\circ$  之前均有 5 个衍射峰( $2\theta = 6.5^\circ$ 、 $8.0^\circ$ 、 $9.5^\circ$ 、 $11.5^\circ$ 和  $13.05^\circ$ ),升温到 100 °C 过程中 5 个衍射峰都逐渐减弱最后消失;而  $14.1^\circ$  处的

(110) 衍射峰强度逐渐增加,最后稳定在 7107 和 6997 counts/s。说明在退火过程中,100 °C 时所有的 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体都在减少,直至消失,最后完全转变成了甲胺铅碘钙钛矿。

对比两种条件薄膜的退火过程:当  $2\theta = 14.1^\circ$ , 新制备的前驱体薄膜退火前衍射峰强度为 2244 counts/s, 放置一段时间的 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜的衍射峰强度为 5382 counts/s, 但在升温到 100 °C 的过程中, 新制备的 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜衍射峰的增幅均比放置一段时间的 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜衍射峰的增幅大; 而且在 100 °C 时, 新制备薄膜甲胺铅碘钙钛矿的衍射峰(7107 counts/s) 也比放置一段时间的薄膜甲胺铅碘钙钛矿衍射峰(6997 counts/s) 强。退火前放置过的薄膜 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜的甲胺铅碘钙钛矿衍射峰较强, 是因为室温放置过程中, MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜已经生成了部分的 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿(上节吸收光谱中也有证明)。而退火过程中放置一段时间的 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜的甲胺铅碘钙钛矿衍射峰强度低于新制备的薄膜, 说明结晶度相对较低。

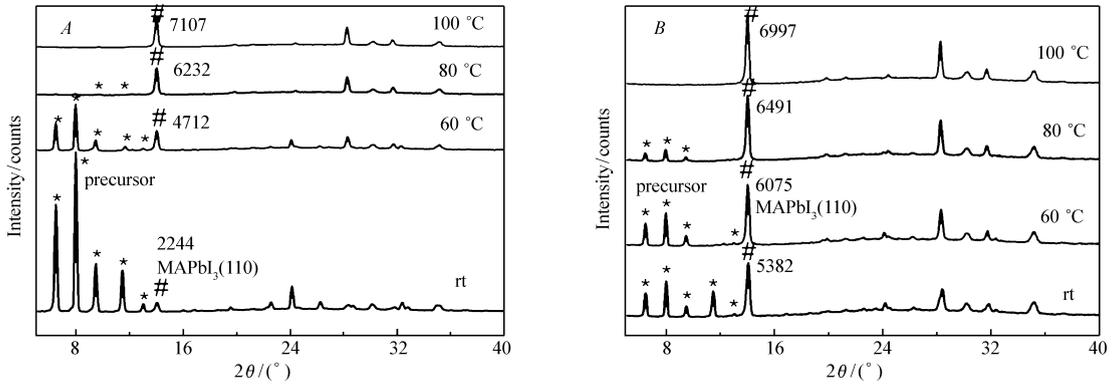


图 4 放置前(A)、放置后(B) MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜的原位退火 X 射线衍射图

Fig. 4 *In-situ* X-ray diffraction pattern of as prepared(A) and aged(B) MAPbI<sub>3</sub> precursor film at room temperatures, 60 °C, 80 °C and 100 °C

### 2.3 薄膜的表面形貌分析

图 5A 和 5B 是新制备的 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜和室温大气中放置 220 min 后的 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜在 100 °C 退火后的原子力形貌图。从图 5A 可以看到, 新制备的 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜退火后晶粒尺寸平均约为 1.1 μm, 而图 5B 室温大气中放置一段时间的 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜退火后的晶粒尺寸平均约为 0.2 μm, 远小于前者。

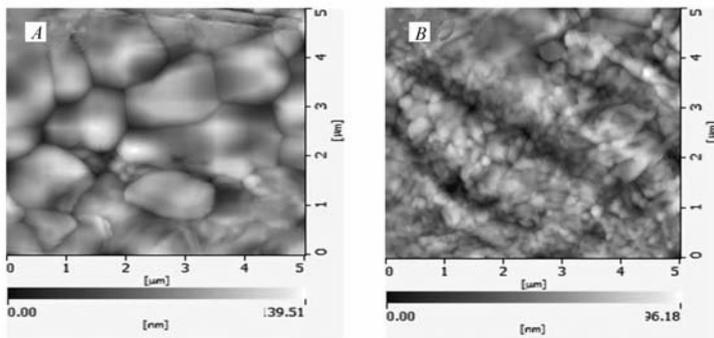


图 5 新制备的(A)和空气中室温静置 220 min 后的(B) MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜在 100 °C 退火后的 AFM 形貌图

Fig. 5 AFM images of fresh prepared MAPbI<sub>3</sub> precursor thin film(A), and MAPbI<sub>3</sub> precursor thin film aged for 220 minutes at room temperature(B) after annealing at 100 °C for 30 min

分析这种现象的原因应该是前驱体薄膜在放置过程中生成了更多的 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿, 在后续的退火过程中, 这些钙钛矿成为退火过程中钙钛矿继续生成时的新晶核, 即放置后在退火过程中放置后的薄膜具有更多的晶核, 因此退火后会形成更多的晶粒, 相应的晶粒尺寸也更小。在这种情况下薄膜内的缺陷与不完善晶体也会更多, 相应的结晶度也会更低, 这与前面的结果是一致的。

水氧协同作用对 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿的稳定性有很大的影响<sup>[21-23]</sup>, 对这种变化也有类似的影响。在无氧无水的手套箱中放置变化非常慢, 需要 24 h 以上才能变成相对稳定的黑褐色; 而在 25% ~ 50% 湿度的大气环境下这种变化具有很好的可重复性, 均在 3 h 左右完成变化; 而当湿度大于 50% 的时候变化速度增加, 而且最终不能提留在一个稳定的黑褐色状态而且进一步分解变成黄色。

### 3 结 论

MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜在室温大气放置过程中, 前驱体物质在消失, 且有甲胺铅碘钙钛矿生成。放置的 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜分子成核数量多, 晶粒数量多, 但晶体有一定缺陷, 薄膜不完善, 结晶度较低, 新制备的 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜分子成核数量少, 晶粒数量少, 薄膜较完善, 结晶度高, 对比二者的退火结果, 新制备的 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体薄膜的 X 射线衍射强度和光谱强度均比放置的薄膜高, 且晶体尺寸也较大。本文的研究工作, 为探讨甲胺铅碘钙钛矿生成机理及其基础研究提供了新的思路和方向, 对实践生产和工业应用有一定指导意义。

### 参 考 文 献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, *et al.* Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizer for Photovoltaic Cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(17):6050-6051.
- [2] Bach U, Lupo D, Comte P, *et al.* Solid-state Dye-sensitized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Solar Cells with High Photon-to-electron Conversion Efficiencies[J]. *Nature*, 1998, **395**(6702):583-585.
- [3] Kim H S, Lee C R, Im J H, *et al.* Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% [J]. *Sci Rep*, 2012, **2**(59):1-7.
- [4] Newcomer Juices Up the Race to Harness Sunlight[J]. *Science*, 2013, **342**:1438-1439.
- [5] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, *et al.* Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-performance Solar Cells [J]. *Nature*, 2015, **517**(22):476-480.
- [6] Li C, Wang F, Xu J, *et al.* Efficient Perovskite/Fullerene Planar Heterojunction Solar Cells with Enhanced Charge Extraction and Suppressed Charge Recombination[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**: 9771-9778.
- [7] Zuo C, Ding L. Solution-Processed Cu<sub>2</sub>O and CuO as Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells[J]. *Small*, 2015, **11**(41): 5528-5532.
- [8] WANG Fuzhi, TAN Zhan'ao, DAI Songyuan, *et al.* Recent Advances in Planar Heterojunction Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells[J]. *Acta Phys Sin*, 2015, **64**(3):36-53 (in Chinese).  
王福芝, 谭占鳌, 戴松元, 等. 平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展[J]. *物理学报*, 2015, **64**(3):36-53.
- [9] Zhou H, Chen Q, Li G, *et al.* Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells[J]. *Science*, 2014, **345**(6196):542-546.
- [10] 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**(7458):316-319.
- [11] Guo Q, Li C, Qiao W, *et al.* The Growth of a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Thin Film Using Simplified Close Space Sublimation for Efficient and Large Dimensional Perovskite Solar Cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, **9**(4):1486-1494.
- [12] Zuo C, Ding L. An 80.11% FF Record Achieved for Perovskite Solar Cells by Using the NH<sub>4</sub>Cl Additive[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**:9935-9938.
- [13] Liu M, Johnston M B, Snaith H J, *et al.* Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition[J]. *Nature*, 2013, **501**(7467):395-398.
- [14] Chen Q, Zhou H, Hong Z, *et al.* Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-assisted Solution Process[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(2):622-625.
- [15] Dharani S, Mulmudi H K, Yantara N, *et al.* High Efficiency Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanofiber Based Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Solar Cell[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(3):1675-1679.
- [16] Li C, Guo Q, Qiao W, *et al.* Efficient Lead Acetate Sourced Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells with Enhanced Substrate Coverage via One-step Spin-coating[J]. *Org Electron*, 2016, **33**:194-200.
- [17] Baikie T, Fang Y, Kadro J M, *et al.* Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for Solid-state Sensitised Solar Cell Applications[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(18):5628-5641.
- [18] Zuo C, Bolink H J, Han H, *et al.* Advances in Perovskite Solar Cells[J]. *Adv Sci*, 2016, **3**(7):1500324.
- [19] Foley B J, Marlowe D L, Sun K, *et al.* Temperature Dependent Energy Levels of Methylammonium Lead Iodide Perovskite

- [J]. *Appl Phys Lett*, 2015, **106**(24):243904-243904.
- [20] Pesika N S, Stebe K J, Searson P C, *et al.* Relationship Between Absorbance Spectra and Particle Size Distributions for Quantum-sized Nanocrystals[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(38):10412-10415.
- [21] Tomas L, Giles E E, Nakita K N, *et al.* Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, **5**(20):1500963.
- [22] Hwang I, Jeong I, Lee J, *et al.* Enhancing Stability of Perovskite Solar Cells to Moisture by the Facile Hydrophobic Passivation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(31):17330-17336.
- [23] Tiep N H, Ku Z, Fan H J. Recent Advances in Improving the Stability of Perovskite Solar Cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, **6**(3):1501420.

## Variation of the Methylamine Lead Iodine Precursor Thin Films During Aging and Its Influence on the Subsequent Perovskite Thin Films

MENG Yinxia<sup>a,b</sup>, LI Zhanguo<sup>a</sup>, FENG Yuxiang<sup>a</sup>, ZHANG Jidong<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>State Key Laboratory on High Power Semiconductor Lasers, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

<sup>b</sup>State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

**Abstract** Variation of the methylamine lead iodine (MAPbI<sub>3</sub>) precursor thin films during aging at room temperature in the air was studied. With the aging time increasing, more MAPbI<sub>3</sub> perovskite is generated and after about 220 min it reaches a stable value while some precursors are still left. The influence of such variation on the subsequent MAPbI<sub>3</sub> perovskite thin films was also studied. The X-ray diffraction intensity and UV-Vis absorption of methylamine lead iodine precursor films after aging were lower than those of the as prepared films. The comparison of atomic force microscopy (AFM) surface morphology after thermal annealing shows that the crystalline grain size of thin film made from aged precursor thin film is much smaller than that made from the as prepared precursor film, the crystalline grain size of aged film is about 0.2 μm, and that of the as prepared one is 1.1 μm. These phenomena are due to the more MAPbI<sub>3</sub> are generated during aging, which acts as more crystal nuclei that lead to smaller crystal grains and lower degree of crystallinity. This work provides a new idea and direction to explore the formation mechanism of methylamine lead iodide perovskite, which is the basic research of methylamine lead iodide perovskite thin film properties. The work has a certain guiding role in the practical production and industrial application in photovoltaic field.

**Keywords** methylamine lead iodine precursor thin films; aging process; variation; thermal annealing

Received 2016-10-17; Revised 2016-11-21; Accepted 2016-12-29

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 61430037, No. 11474036), Project of Science and Technology Department of Jilin Province (No. 20140520139JH), Foundation of Education Department of Jilin Province (No. 2015174)

Corresponding author: ZHANG Jidong, associate professor; Tel/Fax: 0431-85262897; E-mail: jdzhang@ciac.ac.cn; Research interests: study on preparation and properties of optoelectronic devices

Co-corresponding author: Li Zhanguo, associate professor; Tel/Fax: 0431-85583390; E-mail: lzhang000@126.com; Research interests: study on preparation and properties of optoelectronic devices