NH_4Cl与MAAc添加剂调控钙钛矿结晶行为的GIWAXS原位动态研究

王子杰[1,2]　王晨越[1,3]　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　钙钛矿太阳能电池的性能优化高度依赖精准调控来提升活性层晶体质量，而退火工艺是影响晶粒生长动力学和缺陷形成的关键步骤。普通表征手段常难以实时捕捉动态结晶过程，基于同步辐射的掠入射广角X射线散射（Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering，GIWAXS）技术因其高灵敏度和原位监测能力，成为解析薄膜结构演变的有效工具，尤其在添加剂对相变路径的调控机理研究方面具有独特优势。本研究旨在通过原位GIWAXS技术，系统解析两步顺序沉积法制备的甲脒基（$FAPbI_3$）钙钛矿薄膜在退火过程中的微观结构动态演变，重点对比分析氯化铵（NH_4Cl）与醋酸甲胺（MAAc）两种添加剂对晶体生长模式的差异化调控机制，为工艺优化提供结构动力学依据。首先采用两步溶液沉积法制备高质量的卤化铅钙钛矿薄膜，即在制备碘化铅（PbI_2）前驱体膜后的转化步骤中引入不同的添加剂，得到三种不同的钙钛矿体系：不添加添加剂的标准钙钛矿、掺杂NH_4Cl的钙钛矿、掺杂MAAc的钙钛矿。然后在同步辐射光源下进行原位GIWAXS测试，实时采集退火过程中的衍射图谱，结合二维衍射图样的各向异性解析结晶取向演变规律。结果显示，NH_4Cl增强了中间相薄膜中δ相的面内取向，为其向α相转化提供结构模板，从而整体提升了钙钛矿光学活性相的转化，并表现出较高的取向度（~0.28）；MAAc则阻碍了薄膜中钙钛矿α相形成，退火稳定后δ相的强度超过α相的30倍，说明其不适用于两步法。这些发现不仅加深了对钙钛矿生长机制的认识，也为优化钙钛矿活性层制备工艺和提高器件性能提供了重要参考。

关键词　钙钛矿太阳能电池，同步辐射掠入射广角X射线散射，结晶动力学，原位退火，两步法

中图分类号　TL99

DOI: 10.3724/j.0253-3219.2026.hjs.49.250094

CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2026.49.250094

GIWAXS *in situ* dynamic study of NH_4Cl and MAAc additives regulating the crystallization behavior of perovskites

WANG Zijie[1,2]　WANG Chenyue[1,3]　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*)

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

第一作者：王子杰，男，2000年出生，2025年于中国科学院上海应用物理研究所获硕士学位，研究领域为钙钛矿薄膜的制备和表征

通信作者：高兴宇，E-mail：gaoxy@sari.ac.cn

收稿日期：2025-03-04，修回日期：2025-04-13

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

First author: WANG Zijie, male, born in 2000, graduated from Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences with a master's degree in 2025, focusing on the preparation and characterization of perovskite films

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

Received date: 2025-03-04, revised date: 2025-04-13

Abstract **[Background]** Optimizing perovskite solar cells depends heavily on controlling the crystalline quality of the active layer during annealing. Synchrotron-based grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (GIWAXS) enables effective *in situ* monitoring of structural evolution and additive-regulated phase transitions. **[Purpose]** This study aims to systematically investigate how ammonium chloride (NH_4Cl) and methylammonium acetate (MAAc) additives regulate the crystallization behavior of formamidinium lead iodide ($FAPbI_3$) perovskite thin films during two-step sequential deposition using *in situ* GIWAXS. **[Methods]** Firstly, PbI_2 precursor films were prepared on ITO substrates *via* spin-coating, followed by annealing at 70 °C to form a stable intermediate phase. Then, three types of organic salt solutions (control, NH_4Cl-doped, and MAAc-doped) were deposited onto the PbI_2 films *via* a second spin-coating step to form perovskite intermediate films. Finally, *in situ* GIWAXS measurements were performed at the BL14B1 beamline of Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF) during annealing at 150 °C, collecting real-time two-dimensional diffraction patterns every 5 s to track the phase transformation and crystallographic orientation evolution. **[Results]** Observation results show that NH_4Cl enhances the in-plane orientation of the δ-phase in the intermediate film, providing a structural template that facilitates rapid conversion to the optically active α-phase with a high orientation factor of ~0.28. In contrast, MAAc severely hinders α-phase formation, resulting in films where the δ-phase intensity exceeds that of the α-phase by more than 30 times after annealing stabilization, with disordered orientation. The phase transition from δ to α occurs within ~75 s for the NH_4Cl-doped sample, significantly faster than the control. **[Conclusions]** Results of this study demonstrate that NH_4Cl additive promotes highly oriented $FAPbI_3$ perovskite formation (orientation factor ~0.28) *via* enhanced δ-phase templating, while MAAc is unsuitable for two-step fabrication due to excessive δ-phase stabilization (δ/α intensity ratio >30). These quantitative insights provide structural kinetics guidance for optimizing perovskite solar cell fabrication processes.

Key words Perovskite solar cells, Synchrotron radiation grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (GIWAXS), Crystallization kinetics, *In situ* Annealing, Two-step deposition method

人类社会进入20世纪以来，伴随着科技带动经济的飞速发展，人们对能源需求日益提升。随之而来的是，太阳能作为一种可持续发展的新型清洁能源越来越受到人们的关注。光伏器件能够将光能转化为电能，传统的无机光伏材料以晶硅电池为代表，尽管其在应用中取得了显著的成果，但其制造工艺复杂且成本较高。随着新型光伏材料的不断涌现，太阳能电池的技术发展迎来了新的机遇，特别是有机无机杂化钙钛矿材料，作为光伏电池领域的新兴材料，凭借其长载流子扩散距离和优异的缺陷耐受能力等特点，其光电转化效率（Power Conversion Efficiency，PCE）迅速突破了从3.8%到27%的瓶颈[1]，成为极具潜力的候选材料，甚至有望取代传统的硅电池。尽管钙钛矿电池具有巨大的潜力，但仍面临一系列挑战，如钙钛矿结晶机制尚不完全明了、成膜均匀性难以控制，以及器件的长期稳定性有待提升等问题。为了在性能和稳定性方面实现双重突破，研究人员采取了多种措施，一方面，他们通过改善钙钛矿吸光层的结晶质量，提升钙钛矿的光吸收能力并减少载流子损失；另一方面，他们还针对钙钛矿器件的界面以及传输层材料开展研究，以优化载流子的有效分离并增强载流子的提取效率。目前研究领域对钙钛矿吸光层的优化手段仍然以掺杂调控为主，而针对钙钛矿本身的结晶动力学机制以及结构异质性的研究仍处于起步阶段[2]。同步辐射掠入射X射线广角散射技术（Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering，GIWAXS）业已在钙钛矿薄膜的研究中得到广泛应用。GIWAXS具备高光通量和高时间分辨率的特点，非常适合原位观察钙钛矿薄膜在旋涂、退火等过程中的结晶过程[3–8]。本文围绕钙钛矿的结晶过程展开研究，并且利用了同步辐射GIWAXS深入地研究了钙钛矿由中间相的转化中薄膜微结构的演变，为优化钙钛矿活性层制备工艺和提高器件性能提供了重要参考。

二步旋涂法是钙钛矿太阳能电池制备中常用的一种方法，并且由Galkowski等[9]于2013年实现了当年的最高钙钛矿器件认证效率（14.1%），用于高效且可控地制备钙钛矿光吸收层。首先，将前驱体溶液（通常包含金属卤化物，如铅盐和卤化物）旋涂到基底（如氧化铟锡（Indium Tin Oxide，ITO）、掺氟氧化锡（Fluorine-doped Tin Oxide，FTO）等导电玻璃）上。经过旋涂后，形成一个均匀的前驱体薄膜，之后在第一步旋涂的薄膜上，再旋涂一层含有有机卤化物（如甲胺盐）的溶液。经过这一旋涂步骤后，前驱体薄膜中的有机和无机组分会发生化学反应，形成钙钛矿晶体结构。二步法的关键优势在于它可

以精确控制钙钛矿薄膜的成分和结构，进而优化光电性能。通过合理设计两步旋涂过程中的溶液浓度、旋涂速度、温度等条件，可以得到具有良好结晶质量和较高光电转化效率的钙钛矿薄膜。此外，这种方法还可有效改善薄膜的均匀性和光吸收能力，从而提高太阳能电池的整体性能。然而，两步法也存在一些缺点，如制备过程中中间杂相的形成以及前驱体到钙钛矿的不完全转化等[10]。

为了提升钙钛矿薄膜的质量，添加剂工程是常常采用的重要手段[11]。其中，氯化铵（NH_4Cl）作为一种常用的钙钛矿添加剂，其添加能够有效改善钙钛矿薄膜的光电性能。具体来说，能优化钙钛矿晶体的生长过程，提高薄膜的结晶质量，进而提高光吸收性能和载流子的迁移效率。通过查阅文献可知，其作用机制包括但不限于调节钙钛矿的晶格结构，改善薄膜质量，减少缺陷的形成，增强载流子的扩散长度和载流子的稳定性，氯化铵有助于提升钙钛矿的PCE，并且有助于提高电池的环境稳定性[12–19]。

此外，醋酸甲胺（Methylammonium Acetate，MAAc）作为另一种离子液体钙钛矿添加剂，主要用于改善晶体生长和提升器件性能。它能通过螯合作用和氢键调节钙钛矿薄膜的成核速度和中间生长速率，减缓结晶速度，从而促使晶体长大并改善薄膜质量。这有助于提高功率转换效率并增强热稳定性[20–23]。MAAc还可以通过羰基与Pb^{2+}配位，抑制胶体聚集，改善准二维钙钛矿的结晶性和取向性，减少非辐射复合[24]。此外，MAAc还可以减少制备过程中对环境的敏感性，提高钙钛矿太阳能电池在潮湿条件下的长期稳定性，例如MAAc可应用于较为敏感的全无机$CsPbI_2Br$钙钛矿薄膜的制备[25]。

尽管添加NH_4Cl可提高钙钛矿的光电性能和钝化缺陷的作用，但其也可能引入一些缺陷或负面影响。在某些情况下，NH_4Cl可能影响钙钛矿材料的热稳定性和湿度敏感性，在高温或高湿环境下，NH_4Cl的存在可能加速钙钛矿材料的退化，导致其光电性能降低，影响长期稳定性，同时由于氯离子的迁移或附着，可能导致界面处电荷传输效率下降，增加电池能量损失[26]。而MAAc的过量添加可能导致新的缺陷位点形成。这些缺陷位点可能引起载流子的非辐射复合，减少太阳能电池的光电转换效率，还可能降低钙钛矿薄膜的热稳定性，特别是在高温条件下，可能导致材料降解或性能下降[27]。

故本研究旨在深入探索NH_4Cl和MAAc的添加对两步法制备的甲脒碘化铅（$FAPbI_3$）钙钛矿薄膜的影响及其机理，详细研究其对钙钛矿薄膜的晶体结构、形貌及光电性能的影响。使用GIWAXS技术对碘化铅（PbI_2）、钙钛矿、掺NH_4Cl和掺MAAc薄膜的三种薄膜的退火过程中的结晶状态进行观察，发现并阐明了NH_4Cl和MAAc添加剂如何控制钙钛矿结晶途径的不同机制，本工作不仅加深了对钙钛矿生长机制的认识，也为优化钙钛矿活性层制备工艺和提高器件性能提供了重要参考。

1 实验部分

1.1 钙钛矿薄膜制备

1.1.1 前驱体溶液制备

两步法沉积要求精确配置两种不同的前驱体溶液，碘化铅溶液和有机胺盐溶液。对于碘化铅溶液，涉及将691.5 mg PbI_2和19.5 mg碘化铯（CsI）混合，随后向其中加入900 μL的N，N-二甲基甲酰胺（N，N-dimethylformamide，DMF）溶液并充分摇匀，之后，再加入100 μL的二甲基亚砜（Dimethyl Sulfoxide，DMSO）以增强溶解性，加入磁子后放置在热台上保持50 °C进行加热搅拌，约3 h后溶质完全溶解。有机胺盐溶液的配制则是向90 mg的碘化甲脒（Formamidinium Iodide，FAI）中加入6 mg碘化甲胺（Methylammonium Iodide，MAI）作为对照组，在对照组的基础上分别加入1 mmol NH_4Cl和MAAc作为实验组。加入1 mL的异丙醇（Isopropanol，IPA）溶液，常温搅拌至溶解。注意防止有机胺盐溶液接触空气，避免因吸湿或氧化反应导致溶液变性。两种前驱体溶液都应该在使用前现场配制，并尽快使用，以防溶液性质因放置时间过长而发生变化，进而影响钙钛矿薄膜的成膜质量和器件性能。

1.1.2 样品制备

ITO导电玻璃的清洁：首先使用洗涤剂、超纯水、异丙醇和无水乙醇依次在超声清洗仪内清洗30 min。这一步骤能够有效去除ITO导电玻璃表面的污染物和杂质，为后续的沉积过程创造良好的基础。接下来，使用氮气流将ITO导电玻璃迅速吹干，以防止水分残留对后续步骤产生影响。然后，将ITO导电玻璃置于紫外臭氧清洁仪中处理30 min，以进一步清洁表面并改善其亲和性。

在沉积钙钛矿活性层之前，通过在紫外臭氧清洗机中处理ITO基片不少于15 min以彻底清洁表面并增强基片的亲水性，从而确保基片对钙钛矿前驱体溶液的良好浸润性。紧接着，将处理后的基片转移至氮气氛围的手套箱中，以防止钙钛矿沉积过程受环境湿度的影响。在此环境下，滴加35 μL的PbI_2前驱体溶液于基片表面，并采用2 000 $r\cdot min^{-1}$的转速

及3 000 r·min^{-1}的加速度进行旋涂30 s，以形成PbI_2前驱体薄膜。随后将所得薄膜置于70 °C的热台上加热1 min，去除溶剂及促进PbI_2结晶。继而，将70 μL的有机盐的IPA溶液滴加至前驱体薄膜上，并采用2 300 r·min^{-1}的转速及3 000 r·min^{-1}的加速度旋涂30 s，形成钙钛矿中间相层。最后，将薄膜移出并在控制相对湿度为30%~40%的环境下进行热退火处理，以150 °C加热15 min，以获得高度结晶的钙钛矿薄膜。

1.2 测试方法

原位GIWAXS测量在上海光源（Shanghai Synchrotron Radiation Facility，SSRF）的BL14B1线站上完成，PbI_2薄膜在氮气气氛下进行退火，钙钛矿薄膜在空气中退火，以符合真实的制备工艺，探测器为marCCD面探测器，设置探测器距离为350 mm，实验中X射线波长为12.4 nm，每个样品相对于X射线的掠入射角设定为0.5°，这样可以获得薄膜体相衍射信息，并且每幅衍射图的曝光时间设定为5 s，以获取较高质量的数据[28]，测试所用的同步辐射X射线优化至具有高通量、稳定光斑位置以及较好的光斑形状等条件[29]。在原位GIWAXS测试过程中，PbI_2薄膜退火温度为70 °C，所有钙钛矿薄膜均在150 °C下进行了退火，其符合实际退火温度。两步法钙钛矿薄膜的制备过程及原位退火GIWAXS的测试示意图见图1。

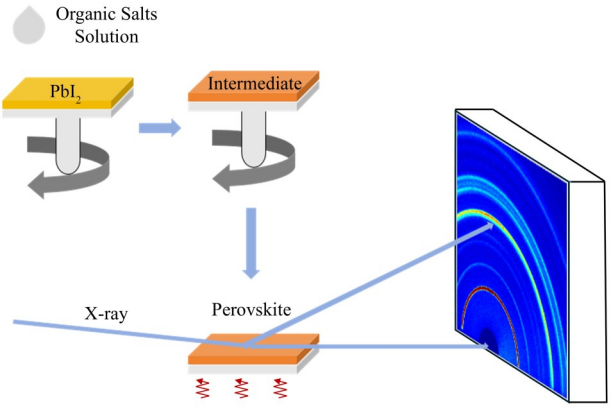

图1 钙钛矿中间相薄膜制备及退火原位GIWAXS实验示意图

Fig.1 Schematic diagram of the *in situ* GIWAXS experiments for the fabrication and annealing of perovskite intermediate wet films

2 结果和讨论

2.1 PbI_2退火过程GIWAXS原位研究

我们研究的甲脒基钙钛矿是现在主流高效钙钛矿的主导的A位离子，但因具备较大的体积（约253 pm），其钙钛矿晶胞的容忍因子较大，在常温下容易发生相变成为具有无光学活性的非钙钛矿相的六方相（也称δ相），通过掺杂有较小离子半径的Cs^+可以使其形成稳定相，因此我们基于纯$FAPbI_3$的基础上增加了少量的CsI（与PbI_2的摩尔比为0.05），以获得稳定的立方相结构。同步辐射GIWAXS是探究钙钛矿结晶动力学机制的利器，由于其大的光通量、高的信号灵敏度和信噪比，以及高的空间和时间分辨率，在钙钛矿尤其是制备调控中发挥了重要的作用，基于此使用GIWAXS对钙钛矿的两步法结晶过程展开了原位研究。

首先旋涂了PbI_2前驱体薄膜，这时将此样品转移到GIWAXS实验装置中进行退火处理，与此同时施加X光并且使用面探测器采集薄膜二维衍射图样。使用0.5°为X光入射角度，其大于PbI_2以及钙钛矿的全反射角（约为0.18°），X光穿透深度达到100 nm以上，因此可以获得薄膜样品体相深度上的结构信息。图2（a~c）分别提取出了处于三个时间节点衍射图样，对应退火的起始点（0 s），早期阶段（120 s）和退火成熟阶段（350 s）。

首先对旋涂PbI_2薄膜退火过程进行GIWAXS原位测试，可以清晰看出旋涂过程结束后首先在q=6.9 nm^{-1}处形成了PbI_2-DMSO溶剂化中间相（图2（a）），之后在70 °C的退火过程中，DMSO与DMF等溶剂逐渐挥发，中间相强度明显减弱，逐渐转变成为q值在9 nm^{-1}的层状碘化铅相（图2（b）和（c）），说明PbI_2结晶在这一阶段得到有效生长。我们注意到即使退火5 min后，薄膜仍然保持了一定程度的中间相（图2（d）），说明此时形成较为稳定的中间相薄膜，既仍含有部分溶剂，也包含结晶相对较强的PbI_2层状结构。这次不同时间点的变化也反映在图2（d）由3幅衍射图角积分提取的一维衍射图中。

为了得到直观且定量的微观结构演变，将整个PbI_2退火原位退火过程采集的GIWAXS积分衍射谱绘制成等高线图，如图3（a）所示，可以观察到，在退火过程的100 s后q为9 nm^{-1}处产生了PbI_2衍射峰，而PbI_2-DMSO溶剂中间相存在于整个退火过程，并且中间相衍射峰经历了由宽到细的转变，这可能是因为伴随退火初期溶剂迅速挥发，PbI_2前驱体薄膜中的中间相的晶格畸变减小以及结晶性逐渐增强导致的。将PbI_2和PbI_2-DMSO溶剂中间相的强度随时间变化统计在图3（b）中。在对PbI_2中间相薄膜进行退火的实时监测中，观察到PbI_2-DMSO溶剂化相的衍射强度随温度上升在约100 s时略有增强，随后迅速下降并于250 s左右趋于平稳；与此同时，PbI_2在

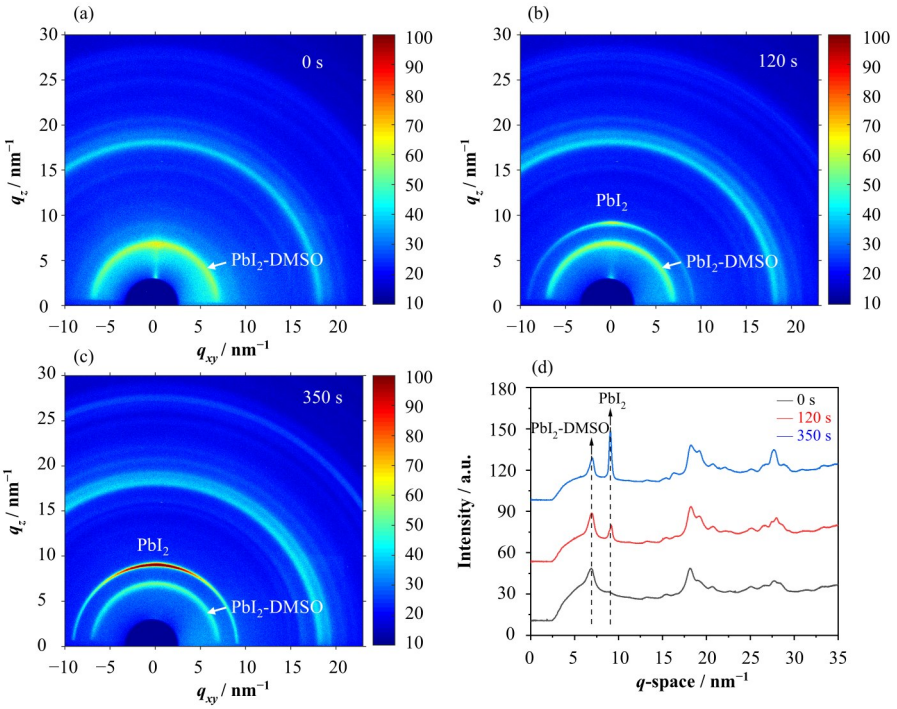

图2　PbI_2薄膜的原位退火GIWAXS谱图(彩图见网络版)　(a) 0 s,(b) 120 s,(c) 350 s,(d) 由(a~c)所得的一维衍射谱

Fig.2　*In situ* annealing GIWAXS patterns of PbI_2 thin films (color online)　(a) 0 s, (b) 120 s, (c) 350 s, (d) The 1D diffraction spectra derived from (a~c)

100 s处强度显著上升,至250 s时增幅明显放缓。上述同步出现的时间节点表明,随着溶剂的逐步挥发,溶剂化中间相快速转变为PbI_2,而在溶剂蒸发速率降低后,中间相与PbI_2则进入了相对稳定的共存状态。退火过程生成的PbI_2具有高度集中的面外取向(图2(b)、(c)),表明PbI_2逐渐由与溶剂的配位状态逐步转变为晶体化的层状结构,结构趋于稳定,未发生进一步分解或转化。上述过程表明,适度温度的退火(70 °C)既能促使低沸点溶剂DMF的释放,避免形成过多不稳定副相,又能够保留适当的高沸点DMSO与PbI_2的溶剂化物种以维持前驱体在较长时间尺度上的可塑性,为后续与有机卤盐反应生成高质量钙钛矿提供了理想的反应前驱体环境。

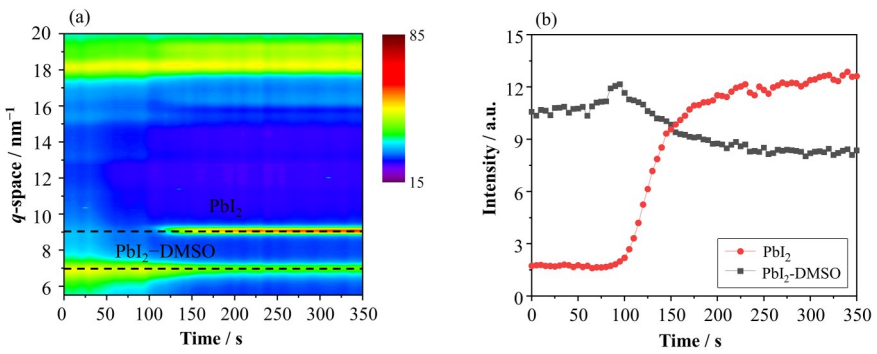

图3　PbI_2薄膜退火过程一维衍射谱随时间变化的等高线图(a),PbI_2和中间相的强度对比(b)(彩图见网络版)

Fig.3　Contour plot of the one-dimensional diffraction spectrum of PbI_2 thin film during annealing as a function of time (a), intensity comparison of PbI_2 and intermediate phase (b) (color online)

2.2　钙钛矿退火过程GIWAXS原位研究

随后在第二步旋涂有机盐后退火过程中对薄膜进行GIWAXS测试,图4为退火过程中3个时间点采集的对照组、添加了NH_4Cl和添加了MAAc的GIWAXS谱图。由图4(a~c)可以看出,对照组在第二步旋涂后初始中间相呈现黄相与黑相共存的多相结构,在退火过程中黄相逐渐转变为黑相,最终完成黑相单相转化。图4(d~f)中NH_4Cl组在空气中旋涂后中间相很快就形成黄相了,此后在加热150 °C下

黄相逐渐转变为黑相，最后完全转变为黑相。将二者GIWAXS对比发现，添加NH_4Cl后，半峰宽明显减小，而对照组薄膜的结晶不均匀，颗粒感较强，添加NH_4Cl后薄膜的相转变过程非常迅速，形核长大更为均匀，说明结晶动力学得到改善。由图4(g~i)可以看出，添加MAAc的薄膜几乎只从头到尾存在δ相，并且其δ相的取向是杂乱的，在退火较长时间后仅产生微量的δ钙钛矿。

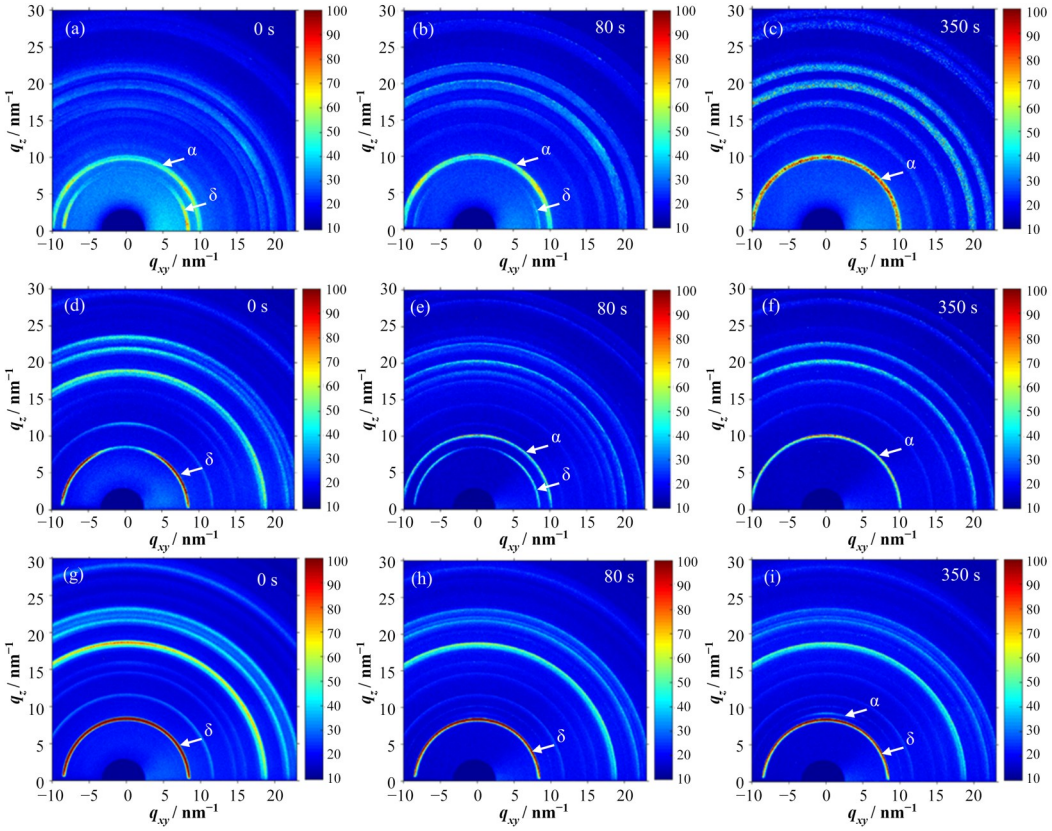

图4 $FAPbI_3$原位退火中不同时间点的GIWAXS谱图(彩图见网络版)
(a~c) 对照组，(d~f) NH_4Cl添加剂组，(g~i) MAAc添加剂组

Fig.4 GIWAXS patterns of $FAPbI_3$ during in situ annealing at different time points (color online)
(a~c) Control group, (d~f) NH_4Cl-doped group, (g~i) MAAc-doped group

为观察钙钛矿薄膜退火结晶的全过程，我们对所有图片进行积分处理，将计算所得的一维衍射谱随退火时间的变化绘制成了等高线图，使用彩虹色谱来对应衍射强度，颜色对照条(color bar)显示在图的右侧，其中紫色代表强度低值，红色代表强度高值。图5(a)中，对照组在初始阶段，出现了$FAPbI_3$的δ相峰，一直到75 s左右，原衍射峰消失，出现了新的衍射峰，说明$FAPbI_3$的δ相在此时间段消失，NH_4Cl促进$FAPbI_3$的δ相向α立方相的转变，随后在75 s时，其结晶强度达到平稳阶段，氯化铵的存在促进了前驱体向钙钛矿的转化，其作用可能源于Cl^-离子半径较小可快速参与钙钛矿的形核，同时NH_4^+的加入可能与PbI_2存在一定的配位作用，从而提高钙钛矿δ-α相转变的速率。通过查阅文献可知，NH_4Cl的引入会显著增强δ相(q=8.3 nm^{-1}衍射峰)的强度[17]，而δ相也能在后续退火过程中作为模板，通过固固相变转化为光活性α相(立方相)从而优化最终的晶体质量。而对于掺杂MAAc薄膜，由图5(c)可以看到，$FAPbI_3$的δ相从始至终一直存在。文献报道MAAc的挥发可调节薄膜内部的应力分布，诱导晶粒沿特定晶面(如(001)面)择优生长，从而增强载流子迁移率[24]。有文献提到，同步辐射表征进一步表明，MAAc的引入可降低晶界处陷阱态密度，抑制非辐射复合[30]。但在图5(e)中，可以看到掺MAAc的δ相从始至终有较高的峰强，α相则始终保持较低水平，而掺NH_4Cl组的α相随着δ相的下降而增大。图5(f)是取向度统计，取向度是指材料中晶体或分子结构在特定方向的排列有序程度，其数值通常在−0.5~1之间，数值越大面外取向越强，反之面内取向越强，数值为0.25代表随机取向。可以看到，在α相内，掺MAAc组的有较强的取向，而掺NH_4Cl组后取向变得杂乱了；而δ相结果正好相反，掺NH_4Cl的具有较强的取向，MAAc则是杂乱取向。以上结果说明NH_4Cl相较于MAAc产生了高度取向的δ相模

板，更有利于α钙钛矿生成。而MAAc则使薄膜产生了取向杂乱且难以退火消除的δ相，阻碍了光活性α钙钛矿的进一步生长，由图5(d)和(e)计算可得退火稳定后薄膜内δ相的强度达到α相的30倍以上，在两步法中是不利因素，已知MA^+可正常参与$MAPbI_3$钙钛矿的结晶，因此这种负面作用主要是由醋酸根阴离子(Ac^-)主导的，这可能来源于Ac^-与Pb^{2+}产生了过强的Pb-O键会过度延缓钙钛矿α相的结晶速度[22]，阻碍其生长。

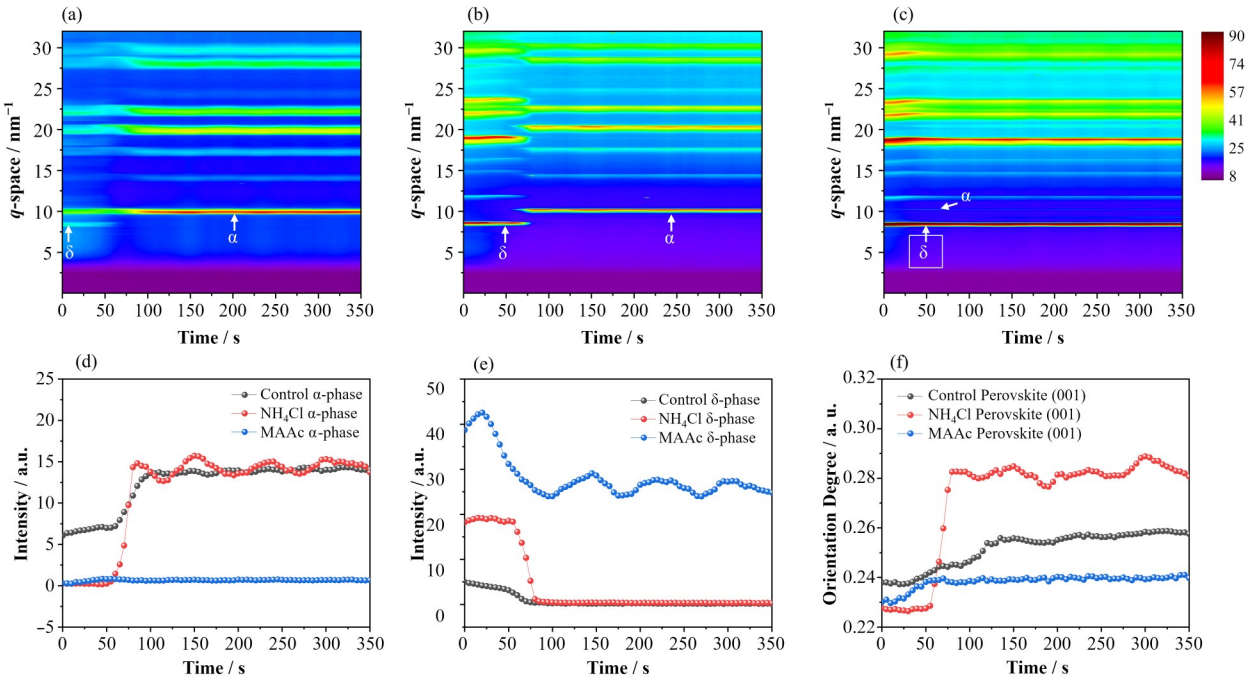

图5 钙钛矿薄膜退火过程的时间演化图谱(彩图见网络版) (a) 对照组，(b) NH_4C组，(c) MAAc组的衍射谱等高线图，(d) α相峰强随时间变化，(e) δ相峰强随时间变化，(f) (001)晶面取向度随时间变化

Fig.5 Time evolution of perovskite film annealing: contour plots of diffraction spectra (color online) (a) Control group, (b) NH_4Cl-doped group, (c) MAAc-doped group, (d) α-phase peak intensity *vs*. time, (e) δ-phase peak intensity *vs*. time, (f) Orientation degree of (001) crystal plane *vs*. time

3 结语

综上所述，通过对$FAPbI_3$在两步法制备过程中的原位GIWAXS测试与分析，我们发现不同添加剂会显著影响薄膜的相转变动力学与结晶取向。对照组在第二步旋涂后表现出多相共存的初始状态，随后在退火过程中六方相(δ相)逐渐转变为立方相(α相)。加入NH_4Cl后，δ相迅速形成并在退火过程中高效转化为α相，GIWAXS峰半宽度减小且结晶过程更均匀，说明NH_4Cl有助于晶核形核与生长的协同调控，从而实现高度定向的δ相模板，加速且优化后续的α相生成。相较之下，引入MAAc后从起始到结束均存在强度较高、取向杂乱的δ相峰，而α相始终处于较弱水平，暗示MAAc在两步法体系中不利于光活性相的充分形成。结合文献可知，NH_4Cl主要通过Cl^-与前驱体之间的配位作用及δ相模板效应促进α相晶体质量的提升，而MAAc的挥发与醋酸根基团可能在退火中难以消除或重排，从而抑制了α相的进一步生长。整体而言，NH_4Cl作为添加剂更有利于在空气中实现高质量且高度取向的$FAPbI_3$黑相钙钛矿薄膜，而MAAc的引入在两步法中则容易产生难以消除的非光活性相，阻碍器件性能提升。本工作基于同步辐射原位衍射技术研究了MAAc和NH_4Cl两种常用胺类添加剂对两步法工艺所制备钙钛矿薄膜结晶行为的影响，有助于通过进一步优化添加剂设计和调控机制，实现更高效、更稳定的钙钛矿太阳能电池器件，对于钙钛矿太阳能电池器件的优化制备有一定指导意义。

致谢 本工作中同步辐射掠入射X射线衍射是在上海同步辐射装置X射线衍射光束线站BL14B1完成，感谢线站工作人员在实验中给予的帮助。

作者贡献声明 王子杰负责数据处理、文章的撰写及最终版本修订；王晨越负责资料的收集及整理；高兴宇负责论文的修改及研究资金的获取。

参考文献

1 National Renewable Energy Laboratory. Best research-

cell efficiency chart[EB/OL]. [2025-05-16]. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

2 Zhu C, Wang C Y, Zhang P X, *et al*. Topochemical assembly minimizes lattice heterogeneity in polycrystalline halide perovskites[J]. Joule, 2023, **7**(10): 2361–2375. DOI: 10.1016/j.joule.2023.08.004.

3 He B C, Wang C Y, Li J L, *et al*. *In situ* and operando characterization techniques in stability study of perovskite-based devices[J]. Nanomaterials, 2023, **13**(13): 1983. DOI: 10.3390/nano13131983.

4 Wang K L, Su Z H, Lou Y H, *et al*. Rapid nucleation and slow crystal growth of $CsPbI_3$ films aided by solvent molecular sieve for perovskite photovoltaics[J]. Advanced Energy Materials, 2022, **12**(31): 2201274. DOI: 10.1002/aenm.202201274.

5 Chen C H, Su Z H, Lou Y H, *et al*. Full-dimensional grain boundary stress release for flexible perovskite indoor photovoltaics[J]. Advanced Materials, 2022, **34**(16): e2200320. DOI: 10.1002/adma.202200320.

6 Li G X, Su Z H, Li M, *et al*. Structure and performance evolution of perovskite solar cells under extreme temperatures[J]. Advanced Energy Materials, 2022, **12**(48): 2202887. DOI: 10.1002/aenm.202202887.

7 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.

8 Wang C Y, Zuo C T, Chen Q, *et al*. GIWAXS: a powerful tool for perovskite photovoltaics[J]. Journal of Semiconductors, 2021, **42**(6): 060201. DOI: 10.1088/1674-4926/42/6/060201.

9 Galkowski K, Mitioglu A, Miyata A, *et al*. Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors[J]. Energy & Environmental Science, 2016, **9**(3): 962–970. DOI: 10.1039/C5EE03435C.

10 Zhou T, Xu Z Y, Wang R, *et al*. Crystal growth regulation of 2D/3D perovskite films for solar cells with both high efficiency and stability[J]. Advanced Materials, 2022, **34**(17): e2200705. DOI: 10.1002/adma.202200705.

11 Zhang H, Pfeifer L, Zakeeruddin S M, *et al*. Tailoring passivators for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. Nature Reviews Chemistry, 2023, **7**: 632–652. DOI: 10.1038/s41570-023-00510-0.

12 Yin Q L, Zhang F F, Teng Y L, *et al*. Elimination of trap density by NH_4Cl passivation for high-performance perovskite solar cells[J]. Applied Physics A, 2023, **129**(11): 774. DOI: 10.1007/s00339-023-07047-5.

13 Rong Y G, Hou X M, Hu Y, *et al*. Synergy of ammonium chloride and moisture on perovskite crystallization for efficient printable mesoscopic solar cells[J]. Nature Communications, 2017, **8**: 14555. DOI: 10.1038/ncomms14555.

14 Mohammed M K A, Jabir M S, Abdulzahraa H G, *et al*. Introduction of cadmium chloride additive to improve the performance and stability of perovskite solar cells[J]. RSC Advances, 2022, **12**(32): 20461–20470. DOI: 10.1039/D2RA03776A.

15 Zheng D M, Pauporté T. Advances in optical imaging and optical communications based on high-quality halide perovskite photodetectors[J]. Advanced Functional Materials, 2024, **34**(11): 2311205. DOI: 10.1002/adfm.202311205.

16 Qiu J M, Zhou Q S, Yu M, *et al*. Modulating $CsPbI_3$ crystallization by using diammonium agent for efficient solar cells[J]. SusMat, 2023, **3**(6): 894–908. DOI: 10.1002/sus2.173.

17 Zheng D M, Pauporté T. Control of the quality and homogeneity of halide perovskites by mixed-chloride additives upon the film formation process[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, **9**(33): 17801–17811. DOI: 10.1039/D1TA04651A.

18 Liu X, Guo Y R, Cheng Y, *et al*. Advances in chloride additives for high-efficiency perovskite solar cells: multiple points of view[J]. Chemical Communications, 2023, **59**(90): 13394–13405. DOI: 10.1039/d3cc04177h.

19 Ma D, He J W, Sheng J, *et al*. Tailoring lattice chlorine in perovskite through dual-additive engineering for enhanced photovoltaic performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, **13**(2): 971–984. DOI: 10.1039/D4TA05811A.

20 Wang T L, Zhang T, Zhang J H, *et al*. Additive-regulated one-step dynamic spin-coating for fabricating high-performance perovskite solar cells under high humidity conditions[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2024, **12**(3): 913–921. DOI: 10.1039/D3TC03529H.

21 Du B, He K, Zhao X L, *et al*. Defect passivation scheme toward high-performance halide perovskite solar cells[J]. Polymers, 2023, **15**(9): 2010. DOI: 10.3390/polym15092010.

22 Zhang K, Zhang X F, Brooks K G, *et al*. Role of ionic

liquids in perovskite solar cells[J]. Solar RRL, 2023, **7**(11): 2300115. DOI: 10.1002/solr.202300115.

23 Peng H B, Li D X, Li Z C, *et al*. Ionic liquid assisted imprint for efficient and stable quasi-2D perovskite solar cells with controlled phase distribution[J]. Nano-Micro Letters, 2023, **15**(1): 91. DOI: 10.1007/s40820-023-01076-8.

24 Tao Y L, Liang Z, Ye J J, *et al*. Bidirectional anions gathering strategy afford efficient mixed Pb-Sn perovskite solar cells[J]. Small, 2023, **19**(20): e2207480. DOI: 10.1002/smll.202207480.

25 张柳江, 王晨越, 苏圳煌, 等. 全无机钙钛矿 $CsPbI_2Br$ 与 Spiro-OMeTAD 界面电子结构的研究[J]. 核技术, 2022, **45**(4): 040102. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2022. hjs. 45. 040102.

ZHANG Liujiang, WANG Chenyue, SU Zhenhuang, *et al*. Study of the interfacial electronic structure at the $CsPbI_2Br$/Spiro-OMeTAD interface[J]. Nuclear Techniques, 2022, **45**(4): 040102. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2022.hjs.45.040102.

26 Baraneedharan P, Sekar S, Murugesan S, *et al*. Recent advances and remaining challenges in perovskite solar cell components for innovative photovoltaics[J]. Nanomaterials, 2024, **14**(23): 1867. DOI: 10.3390/nano14231867.

27 Fu L, Li H, Wang L, *et al*. Defect passivation strategies in perovskites for an enhanced photovoltaic performance[J]. Energy & Environmental Science, 2020, **13**(11): 4017–4056. DOI: 10.1039/D0EE01767A.

28 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.

29 时英智, 高梅, 贾文红, 等. 基于EPICS和差分进化算法的同步辐射光束线智能调束系统[J]. 核技术, 2020, **43**(5): 050101. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2020. hjs. 43. 050101.

SHI Yingzhi, GAO Mei, JIA Wenhong, *et al*. Intelligent commissioning system based on EPICS and differential evolution algorithm for synchrotron radiation beamline [J]. Nuclear Techniques, 2020, **43**(5): 050101. DOI: 10. 11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.050101.

30 Liu M, Zheng D M, Zhu T, *et al*. 2D halide perovskite phase formation dynamics and their regulation by co-additives for efficient solar cells[J]. Advanced Materials Interfaces, 2024, **11**(6): 2300773. DOI: 10.1002/admi. 202300773.