研究论文

DOI: 10.15541/jim20240191

低剂量异辛酸亚锡调控两步法制备 Sn-Pb 混合钙钛矿太阳能电池

王 煜[1,2], 熊 浩[2], 黄孝坤[3], 江琳沁[2], 吴 波[1], 黎健生[3], 杨爱军[3]

(1. 福州大学 先进制造学院, 晋江 362200; 2. 福建江夏学院 钙钛矿绿色应用福建省高校重点实验室, 福州 350108; 3. 福建省计量科学研究院 国家光伏产业计量测试中心, 福州 350003)

摘 要: 锡铅(Sn-Pb)混合钙钛矿在制备过程中常使用大量的氟化亚锡(SnF_2)添加剂来抑制 Sn^{2+}离子的氧化, 然而 SnF_2 过量会影响薄膜质量、器件的光电转化效率(PCE)和稳定性。因此, 开发低剂量的新型抗氧化剂对于实现高性能 Sn-Pb 混合钙钛矿电池至关重要。本研究采用两步法制备 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜, 在第一步中引入较低剂量的异辛酸亚锡($SnOct_2$)替代 SnF_2 来抑制 Sn^{2+}的氧化。研究表明该添加剂可提高薄膜的结晶质量, 使得薄膜平均晶粒尺寸达到 850 nm, 并且晶界数量减少。添加 $SnOct_2$ 的薄膜在手套箱存放 7 d 后仍含有 93.5%的 Sn^{2+}, 且由于 $SnOct_2$ 具有优异的抗氧化性, 使得添加 $SnOct_2$ 后器件的陷阱态密度更低, 从 7.20×10^{15} cm^{-3} 降低到 4.74×10^{15} cm^{-3}, 抑制了非辐射复合。除此之外, $SnOct_2$ 还改善了钙钛矿薄膜的表面能级。最终, 添加 0.030 mmol $SnOct_2$ 的 Sn-Pb 混合钙钛矿电池的 PCE 达到 17.25%, 较添加 0.10 mmol SnF_2 的器件(11.63%)有显著提高; 且在氮气中保存 50 d 后, PCE 仍保存其初始值的 70%以上。

关 键 词: 锡铅混合钙钛矿; 太阳能电池; 添加剂工程; 两步法; 稳定性

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-324X(2024)12-1339-09

Regulation of Low-dose Stannous Iso-octanoate for Two-step Prepared Sn-Pb Alloyed Perovskite Solar Cells

WANG Yu[1,2], XIONG Hao[2], HUANG Xiaokun[3], JIANG Linqin[2], WU Bo[1], LI Jiansheng[3], YANG Aijun[3]

(1. School of Advance Manufacturing, Fuzhou University, Jinjiang 362200, China; 2. Key Laboratory of Green Perovskites Application of Fujian Province Universities, Fujian Jiangxia University, Fuzhou 350108, China; 3. PV Metrology Institute, Fujian Metrology Institute, Fuzhou 350003, China)

Abstract: In the preparation of Sn-Pb alloyed perovskite, a large amount of stannous fluoride (SnF_2) additive is often employed to inhibit the oxidation of Sn^{2+} ions. However, excessive SnF_2 deteriorates quality of the film, photoelectric conversion efficiency (PCE) and stability of the device. Therefore, the development of new antioxidants at low doses is essential to achieve high-performance Sn-Pb alloyed perovskite solar cells. In this study, a two-step process was

收稿日期: 2024-04-15; **收到修改稿日期:** 2024-07-10; **网络出版日期:** 2024-07-26

基金项目: 国家自然科学基金(52102158); 福建省高校产学研联合创新科技计划(2023H6037); 钙钛矿绿色应用福建省高校重点实验室开放基金(JXKFB202204)
National Natural Science Foundation of China (52102158); University-Industry-Research Joint Innovation Project (2023H6037); Key Laboratory of Green Perovskites Application of Fujian Provincial Universities, Fujian Jiangxia University (JXKFB202204)

作者简介: 王 煜(1999–), 男, 硕士研究生. E-mail: 719351445@qq.com
WANG Yu (1999–), male, Master candidate. E-mail: 719351445@qq.com

通信作者: 江琳沁, 教授. E-mail: linqinjiang@fjjxu.edu.cn; 吴 波, 教授. E-mail: wubo@fzu.edu.cn
JIANG Linqin, professor. E-mail: linqinjiang@fjjxu.edu.cn; WU Bo, professor, E-mail: wubo@fzu.edu.cn

used to prepare Sn-Pb alloyed perovskite film. In the first step, low-dose stannous iso-octanoate ($SnOct_2$) was introduced to replace SnF_2 to inhibit the oxidation of Sn^{2+}. This study showed that the additive could improve the crystallization quality of the film, and the average grain size of the film with $SnOct_2$ could reach 850 nm while the amount of grain boundaries was reduced. The film with the addition of $SnOct_2$ still contained 93.5% Sn^{2+} after storage for 7 d in the glove box. And due to the excellent oxidation resistance of $SnOct_2$, the device with the additional $SnOct_2$ had a lower defect state density, which was reduced from 7.20×10^{15} to 4.74×10^{15} cm^{-3}, inhibiting the non-radiative recombination. In addition, $SnOct_2$ improved the surface energy levels of perovskite films. Finally, PCE of Sn-Pb alloyed perovskite cell supplemented with 0.030 mmol $SnOct_2$ reached 17.25%, superior to that of device supplemented with 0.10 mmol SnF_2 (11.63%). After storage in nitrogen for 50 d, more than 70% of initial PCE was still preserved.

Key words: Sn-Pb alloyed perovskite; solar cell; additive engineering; two-step method; stability

有机–无机卤化物钙钛矿太阳能电池(PSC)以其制备工艺简单、性能优良等优点成为光伏领域的研究热点。随着组分配方和溶剂不断优化，界表面缺陷钝化等效果不断显现，使得单结 PSC 最新认证的光电转化效率(PCE)已经达到 26.1%[1-5]。

在这其中，锡铅(Sn-Pb)混合钙钛矿材料由于在 1.1~1.3 eV 之间的带隙可调性，在可见光和近红外区的高效吸收性能，成为了制备单结电池和多结叠层底电池的理想材料[6]。Sn-Pb 混合 PSC 的 PCE 已经达到 23.6%，且小面积(0.049 cm^2)全钙钛矿叠层电池的 PCE 已经达到 26.4%[7-8]。不过与纯铅 PSC 相比，Sn-Pb 混合 PSC 的研究进展仍然相对滞后[9-11]。最大的障碍之一是 Sn^{2+}容易氧化成 Sn^{4+}，导致电池的稳定性差[12]。特别是 Sn-Pb 混合前驱体溶液，即使在含氧量很低的手套箱中也难以储存。在薄膜制备过程中，Sn-Pb 混合钙钛矿容易在室温下快速结晶，生成具有针孔、晶粒尺寸小和覆盖不完全的劣质薄膜[6,13]。此外，Sn^{2+}氧化导致的大量 Sn^{2+}空位和 p 型自掺杂会增加器件中的电荷复合[14-15]。

为了解决上述问题，科研人员尝试了多种方法来优化含锡钙钛矿的结晶速度与稳定性。例如，通常使用 SnF_2 或 $SnCl_2$ 等无机添加剂来补偿被氧化的 Sn^{2+}[16-17]。并通过在结晶过程中产生更多的成核位点，来形成具有较高覆盖率和较少缺陷的均匀锡基钙钛矿薄膜[18]。该方法需要添加相对大量(摩尔分数 0.1 或更高)的 SnF_2，才能实现预成核效果。但 SnF_2 过量又会导致非晶态相分离，在薄膜中形成微米级聚集体，这不利于提高 PCE[16]。添加长链铵阳离子，如苯基乙铵、丁基铵和乙基铵，也可以生成二维和三维分级结构，避免 Sn 钙钛矿氧化和钝化[19-21]。此外，Dai 等[22]利用 Sn(0)和 I_2 在 *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)混合溶剂中原位生成高度配位的 $SnI_2\cdot(DMSO)_3$ 抑制了 Sn-Pb 混合钙钛矿组分中 Sn 钙钛矿的结晶速率，进一步通过调整溶剂组分控制 Sn-Pb 混合钙钛矿的垂直组分梯度，使得 PCE 接近 18%。也有报道称，加入某些有机小分子或聚合物，如对苯二酚磺酸钾盐[23]、8-羟基喹啉[24]、液体甲酸[25]、五氟苯氧乙基碘化铵[26]或聚乙烯醇[27]等，可以提高薄膜结晶度并减少氧化引起的缺陷，从而增强锡基钙钛矿薄膜的稳定性。例如，Jen 课题组[28]在钙钛矿薄膜中引入抗坏血酸(AA)可以延缓 Sn^{2+}氧化并提高 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的结晶质量，在 AA 的辅助下，采用一步法制备的 Sn-Pb 混合 PSC 的 PCE 超过 14%。Tong 课题组[29]引入硫氰酸胍(GuaSCN)来增强结晶并减少薄膜中的锡空位，使得一步法制备的 Sn-Pb 混合 PSC 的 PCE 超过了 20%。经过研究人员的不断努力，添加八烷基铵四氟硼酸盐、一步法制备的 Sn-Pb 混合 PSC 的 PCE 可以达到 23.7%[30]。

一步法制备 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的形貌较难控制，工艺加工窗口窄，并且反溶剂通常有毒，在大规模生产中受到限制。两步法具有可控性，每个步骤都可以单独优化，加工窗口宽，可重复性强，而且可避免使用有毒的反溶剂，因此更适合于大规模生产[31]。Lian 等[11]在 PbI_2 和 SnI_2 的前驱体溶液中引入甲基硫氰酸铵(MASCN)作为双功能添加剂，获得的最佳 PCE 为 16.26%。Wang 等[32]使用硫氰酸铵(NH_4SCN)策略，通过钝化钙钛矿表面缺陷，获得的最佳 PCE 为 16.1%。Li 等[33]提出一种新的醋酸亚锡($SnAc_2$)策略，有效降低了器件中的缺陷态密度和载流子非辐射复合，PSC 的平均 PCE 达到 16.69%。目前，两步法制备 Sn-Pb 混合 PSC 的研究相对滞后，主要原因为：1) 第一步制备生成的 PbI_2/SnI_2 薄膜与第二步涂布使用的甲脒氢碘酸盐与甲基碘化铵

(FAI/MAI)混合溶液反应速度过快, 导致钙钛矿薄膜结晶质量差; 2) 目前除了以上策略以及大剂量的 SnF_2, 缺乏能够抑制两步法中 Sn^{2+}发生氧化、减少 Sn^{2+}空位的添加剂。因此, 开发适用于两步法、低剂量的高效添加剂是实现 Sn-Pb 混合 PSC 大规模生产应用的关键。

本研究使用两步法制备 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜, 并尝试在第一步中引入一种新型添加剂异辛酸亚锡($SnOct_2$)替代常用添加剂(SnF_2), 且在低剂量的条件下提升 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的抗氧化性以及提高薄膜结晶质量。最终, 制备出高性能 Sn-Pb 混合 PSC, 重点研究了 $SnOct_2$ 对 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜整体结晶性、表面形貌、载流子传输以及对器件光电性能的影响。本研究不仅在深入理解和推广两步法制备 Sn-Pb 混合 PSC 方面具有重要的理论意义, 也在实践应用中具有指导价值。

1 实验方法

1.1 实验试剂

碘化铅(PbI_2, 99.9%)、碘化亚锡(SnI_2, 99.9%)、甲脒氢碘酸盐(FAI, 99.9%)、甲基碘化铵(MAI, 99.9%)、甲基溴化铵(MABr, 99.9%)、甲基氯化铵(MACl, 99.9%)、电子传输层原料[6, 6]-苯基-C_{61}-丁酸异甲酯(PCBM, 99.9%)、2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯(BCP, 99.9%)、异丙醇(IPA)、氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃购自辽宁优选新能源科技有限公司; 空穴传输层原料聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)购自西安浴日光能科技有限公司; 溶剂 *N*, *N*-二甲基甲酰胺(DMF, 99.9%)、二甲基亚砜(DMSO, 99.9%)和氯苯(CB, 99.9%)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 银颗粒(Ag, 99.9%)购自中诺新材(北京)科技有限公司; 氟化亚锡(SnF_2, 99.9%)和异辛酸亚锡($SnOct_2$, 99.5%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。所购买的试剂均直接使用, 未进行纯化。

1.2 衬底处理与空穴传输层制备

依次用玻璃清洗剂、去离子水、酒精各超声处理 FTO 导电玻璃 20 min 后, 立即用氮气吹干, 再用紫外臭氧(UVO)处理 30 min 后备用。将 PEDOT:PSS 溶液与去离子水按体积比 1 : 1 搅拌均匀, 使用 0.22 μm 的聚四氟乙烯过滤头过滤后, 以 4000 r/min 的转速在 FTO 导电玻璃基底上旋涂 30 s, 并在 150 ℃空气中退火 20 min, 基底冷却后迅速转移至手套箱备用。

1.3 钙钛矿前驱体溶液配制

将 0.91 mmol PbI_2、0.39 mmol SnI_2 与 0.10 mmol SnF_2 或 0.015、0.030、0.045 mmol $SnOct_2$ 溶解在 900 μL DMF 和 100 μL DMSO 混合溶剂中, 在 70 ℃加热 3 h 制得 PbI_2/SnI_2 前驱体溶液。溶液冷却至室温后, 通过 0.22 μm 的聚四氟乙烯过滤头过滤以除去沉淀物。将 6 mg MACl、6 mg MABr 和 65 mg FAI 溶解在 1000 μL IPA 中, 并在 70 ℃加热 3 h 制得混合卤盐溶液。溶液冷却至室温后, 通过 0.22 μm 的聚四氟乙烯过滤头过滤以除去沉淀物。

1.4 两步法制备钙钛矿薄膜

1) 将含有 SnF_2 和不同含量 $SnOct_2$ 的 PbI_2/SnI_2 前驱体溶液以 1950 r/min 的转速在已沉积空穴传输层的 FTO 基底上旋涂 35 s; 2) 将混合卤盐溶液以 1600 r/min 的转速在 PbI_2/SnI_2 薄膜上旋涂 30 s。将所制备的薄膜先后在 50 ℃加热 90 s、120 ℃加热 20 min, 制备得到含有 SnF_2 以及不同含量 $SnOct_2$ 的 $FA_xMA_{1-x}Pb_{0.7}Sn_{0.3}I_nBr_{1-n}$ 混合钙钛矿薄膜, 不同添加剂制得的薄膜标记为 PVK-0.10SF、PVK-0.015SO、PVK-0.030SO、PVK-0.045SO。以上操作均在氮气手套箱中完成。

1.5 PSC 电池组装

将 40 μL 20 mg/mL PCBM/CB 溶液以 2000 r/min 的转速在钙钛矿薄膜表面旋涂 30 s, 然后将 60 μL 5 mg/mL BCP/IPA 溶液以 5000 r/min 的转速在 PCBM 层上旋涂 30 s。最后在 5×10^{-4} Pa 的真空条件下, 通过热蒸发以 1 nm/s 的速率蒸镀一层 120 nm 厚的银作为电极。不同添加剂制得的相应器件简写为 PSC-0.10SF、PSC-0.015SO、PSC-0.030SO、PSC-0.045SO。

1.6 样品表征

采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD, Ultima IV)分析薄膜样品的晶体结构。采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, TESCAN MIRALMS)分析 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的微观形貌。采用紫外-可见-近红外吸收光谱仪(Ultraviolet-visible-near Infrared Spectrometer, UV-VIS-NIR, Shimadzu UV-3600)测量 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的光学性质。采用 Thermo ESCALAB 250XI 收集钙钛矿薄膜的 X 射线光电子能谱(X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)和紫外光电子能谱(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)。通过带有 0.07 cm²有效面积的黑色掩膜片, 在标准 AM 1.5G 模拟太阳光(Oriel Class AAA, XES-160S1, SAN-EI ELECTRIC CO. LTD.)下使用源表(Keithley 2601 B)测量 PSC 器件的电流密度–电压

(J–V)曲线。模拟太阳光的光强(100 mW/cm²)通过标准硅太阳能电池进行校准。Theta Flex SL200B 用于测量样品与水滴之间的接触角。使用电化学综合测试仪(Metrohm Auto B.V. PGSTAT302N)收集 PSC 的阻抗谱。

2 结果与讨论

2.1 $SnOct_2$ 对 Sn-Pb 混合钙钛矿晶体结构以及薄膜形貌的影响

图 1 为不同添加剂条件下制备的 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的 XRD 谱图，其中位于 2θ=14.0°、24.4°、28.2°、31.7°和 40.4°的衍射峰分别对应四方相钙钛矿的(110)、(202)、(220)、(310)和(400)晶面[11,34]。添加 SnF_2 的钙钛矿薄膜在 2θ=12.7°处存在额外的衍射峰，与 $PbSnI_4$(PDF#00-004-0362)相对应，说明存在未完全反应的 PbI_2/SnI_2，这可能对器件的光伏性能产生负面影响[35]。添加低剂量的 $SnOct_2$ 使得反应更加彻底，杂质相的衍射峰消失。根据文献[11]，$SnOct_2$ 作为强配体，其官能团 C=O 作为路易斯碱可以与 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 离子形成更强的配位，抑制 $PbI_2/SnI_2·(DMSO)_x$ 中间相，从而防止生成 $PbSnI_4$ 杂质相。图 S1 给出了不同添加剂制备的钙钛矿薄膜(110)和(220)衍射峰的半峰宽，发现添加 $SnOct_2$ 的薄膜的半峰宽均比添加 SnF_2 的薄膜小，表明添加 $SnOct_2$ 后薄膜的结晶度提高，其中 PVK-0.030SO 薄膜衍射峰最尖锐，结晶度最好。

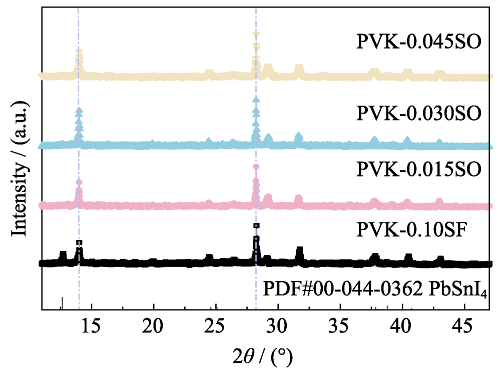

图 1 不同 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different Sn-Pb alloyed perovskite films

图 2 为不同添加剂处理的 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的 SEM 照片，其晶粒尺寸分布见图 S2。结果显示，PVK-0.030SO 薄膜的平均晶粒尺寸达到 850 nm，且未发现明显的未反应的 PbI_2/SnI_2，这说明在 PbI_2/SnI_2 溶液中加入低剂量的 $SnOct_2$，更有利于获得均匀、缺陷数量少、结晶质量高的 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜[36]。过量的 $SnOct_2$ 添加剂则导致晶粒表面凹凸不平，平整度下降(图 2(h))。图 2(e~h)显示所有薄膜的晶粒尺寸均超过薄膜厚度，这有利于电子的垂直迁移[37]。综上所述，PVK-0.030SO 薄膜表面形貌最好，整体质量最佳。

2.2 $SnOct_2$ 对 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜化学成分以及光学性质的影响

为了进一步分析 $SnOct_2$ 添加剂与 $FA_xMA_{1-x}Pb_{0.7}Sn_{0.3}I_nBr_{1-n}$ 薄膜之间的相互作用，将

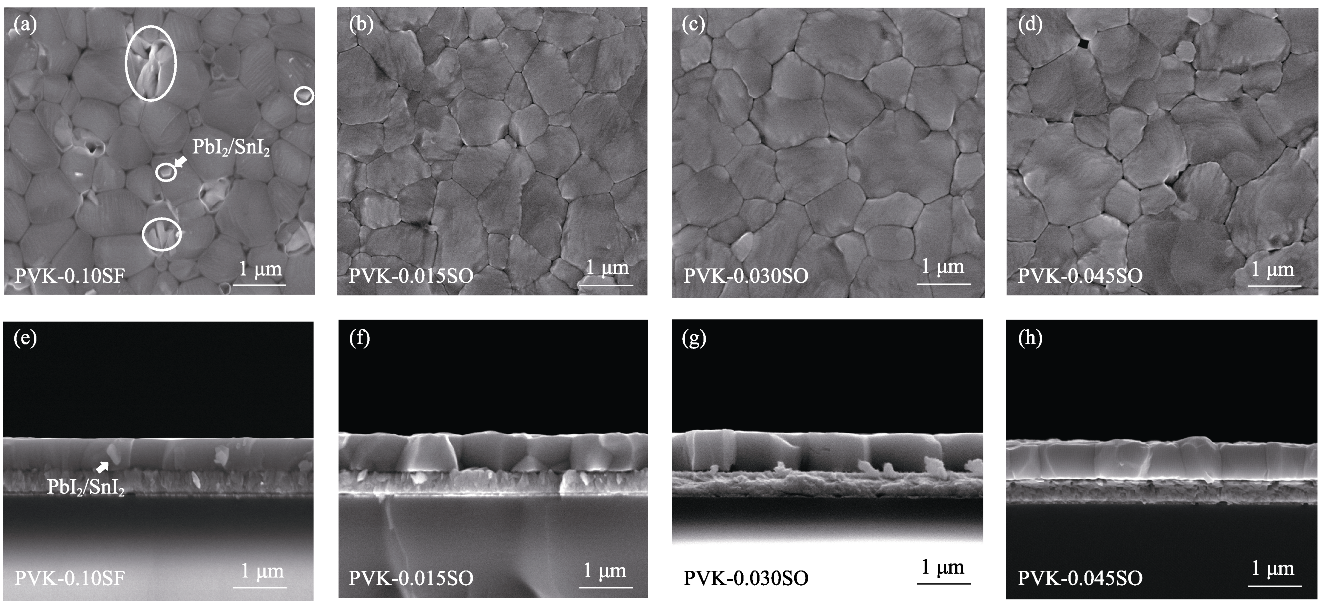

图 2 不同 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of different Sn-Pb alloyed perovskite films

(a-d) Surfaces; (e-h) Cross sections

含有不同添加剂的钙钛矿薄膜放置在手套箱中 7 d 后，对薄膜进行 XPS 测试，如图 3 所示。图 3(a)为钙钛矿薄膜的 Sn3d XPS 谱图。PVK-0.10SF 薄膜的 $Sn3d_{5/2}$ 和 $Sn3d_{3/2}$ 结合能峰分别出现在 486.49 和 494.96 eV，PVK-0.030SO 薄膜的 $Sn3d_{5/2}$ 和 $Sn3d_{3/2}$ 结合能峰分别出现在 486.28 和 494.71 eV。添加 $SnOct_2$ 的钙钛矿薄膜表现出更低的结合能，这归因于加入 Oct^-后，薄膜表面 Sn 原子的电子云密度发生了变化[38]。相对于 Sn^{4+}，低氧化态的 Sn^{2+}离子的电子云密度更高，导致 XPS 谱图中的结合能相对更低，这是由于 $SnOct_2$ 中的 C=O 与 Sn^{2+}配位后，Sn^{2+}不易失去电子，抑制了 Sn^{2+}的氧化。吸附的 Oct^-还可以抑制碘离子(I^-)氧化，如图 3(b)所示。添加 SnF_2 的钙钛矿薄膜中 $I3d_{5/2}$ 和 $I3d_{3/2}$ 的特征峰分别出现在 618.59 和 630.08 eV 处，而添加 $SnOct_2$ 的钙钛矿薄膜中 $I3d_{5/2}$ 和 $I3d_{3/2}$ 的特征峰分别出现在 618.45 和 629.93 eV 的低结合能处，表明钙钛矿薄膜表面吸附的 Oct^-基团在钝化 I^-空位缺陷的同时可以抑制表面 I^-氧化[30]。为了对比不同添加剂对薄膜中的 Sn 原子氧化态的影响，将高分辨 Sn3d XPS 谱图拟合为对应 Sn^{2+}和 Sn^{4+}氧化态的两个结合能峰，如图 3(c, d)所示。PVK-0.10SF 薄膜中 Sn^{2+} : Sn^{4+}=0.842 : 0.158(峰面积比)，而 PVK-0.030SO 薄膜中 Sn^{2+} : Sn^{4+}=0.935 : 0.065，表明 Oct^-基团可以通过更强的 Sn–O 配位键锚定在表面 Sn^{2+}上，并抑制 Sn^{2+}氧化为高价态的 Sn^{4+}[39]。

为进一步验证 $SnOct_2$ 与 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的相互作用，对不同添加剂制备的薄膜进行接触角测试，如图 S3(a, b)所示。PVK-0.10SF 薄膜的接触角为 38.5°，而 PVK-0.030SO 薄膜的接触角为 59.7°。相比之下，PVK-0.030SO 薄膜具有更强的疏水性，这是由于 $SnOct_2$ 的 C=O 官能团中的 O 电负性更强，与 Sn^{2+}/Pb^{2+}有更强的亲和力，使得 C=O 基团一端靠近钙钛矿薄膜表面，而另一端烷烃长链远离钙钛矿薄膜表面，形成了隔离水氧层。

综上所述，$SnOct_2$ 添加剂与钙钛矿薄膜的相互作用可以抑制表面 Sn^{2+}和 I^-氧化，从而提高钙钛矿薄膜的抗氧化性。这种措施有利于维持薄膜成分稳定，减少缺陷，提高 Sn-Pb 混合 PSC 的操作稳定性[39]。

为研究低剂量添加剂对 Sn-Pb 钙钛矿薄膜光学性质的影响，测量了薄膜的 UV-VIS-NIR 光谱，如图 4(a)所示。在 400~600 nm 区间内，添加 $SnOct_2$ 的钙钛矿薄膜表现出比添加 SnF_2 的钙钛矿薄膜更优异的光吸收能力，PVK-0.030SO 薄膜的光吸收能力最佳，这归因于薄膜良好的结晶性。晶界和缺陷往往会成为光生载流子的复合中心，进而降低光电流[40]。具有良好结晶性薄膜的晶粒排列更为有序，有助于减少晶界和缺陷的数量。通过 UPS 进一步分析 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的导带和价带的位置变化，

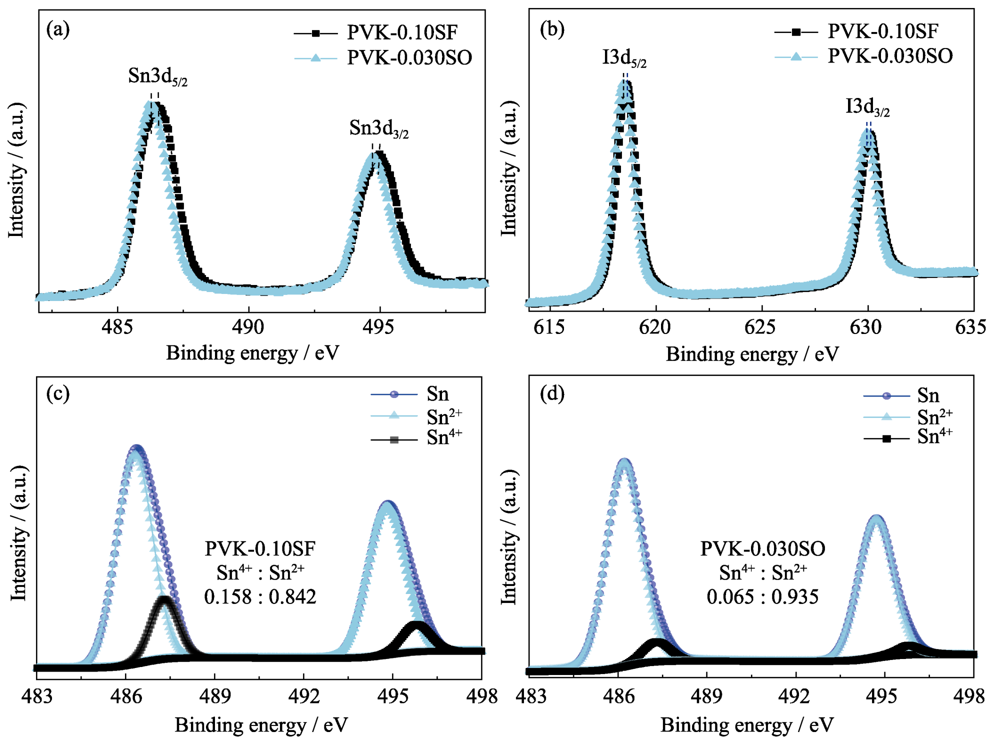

图 3　PVK-0.10SF 薄膜与 PVK-0.030SO 薄膜的 XPS 谱图

Fig. 3　XPS spectra of PVK-0.10SF and PVK-0.030SO films

(a) Sn3d; (b) I3d; Sn^{4+}/Sn^{2+} ratios of (c) PVK-0.10SF and (d) PVK-0.030SO perovskite films

探究表面电子能级结构对其器件的影响，如图 4(b)所示。根据公式(1, 2)计算相应能级:

$$E_{VBM}=21.22-(E_{cut\text{-}off}-E_{F,\,edge}) \quad (1)$$

$$E_{CBM}=E_{VBM}+E_g \quad (2)$$

其中，$E_{cut\text{-}off}$ 为截断结合能(eV)，$E_{F,edge}$ 为费米能级(eV)，E_{CBM} 为导带底(CBM)能量(eV)，E_{VBM} 为价带顶(VBM)能量(eV)，E_g 为禁带宽度(eV，根据UV-VIS 吸收边变换的 Tauc 图计算得到)。如图 4(c)所示，不同样品之间只有微小的变化。经计算可以得到PVK-0.10SF薄膜与PVK-0.030SO薄膜的能级。如图 4(d)所示，添加 $SnOct_2$ 薄膜的 CBM 向更深能级移动了 0.06 eV，费米能级上升且更靠近导带，有利于能带弯曲，增强从钙钛矿层到电子传输层的电子提取[41-42]。UV-VIS 和 UPS 结果表明 PVK-0.030SO 薄膜的光吸收能力最强，界表面载流子传输性能得到有效改善，这对光载流子的分离/传输产生了有益的影响。

2.3 $SnOct_2$ 对 Sn-Pb 混合 PSC 性能的影响

在对薄膜结晶性以及光学性质研究的基础上，组装了结构为反式 p-i-n 型(FTO/PEDOT:PSS/$FA_xMA_{1-x}Pb_{0.7}Sn_{0.3}I_nBr_{1-n}$/PCBM/BCP/Ag)的 PSC 器件(图 5(a))，并研究了其光电性能。表 S1 总结了 10 个 PSC 器件参数的平均值，其数据统计分布图如图 S4 所示。PSC-0.10SF 与 PSC-0.030SO 的最佳 *J–V* 曲线如图 5(b)所示。PSC-0.10SF 的开路电压(V_{OC})为 0.631 V，短路电流密度(J_{SC})为 23.47 mA/cm^2，填充因子(FF)为 78.54%，PCE 为 11.63%。添加 $SnOct_2$ PSC 的 PCE 明显高于添加 SnF_2 的器件。PSC-0.030SO 的 PCE 最佳，达到 17.25%，这时 V_{OC} 为 0.731 V，J_{SC} 为 29.07 mA/cm^2，FF 为 81.15%。添加 $SnOct_2$ 的 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的晶粒择优取向生长，晶粒尺寸有所增大，结晶度和吸光度显著提高，并且表面能带结构发生了有利弯曲，这些因素促进了薄膜电子的传输和提取，从而提高了 PSC 器件的 J_{SC} 和 FF。另外，晶界减少以及表面缺陷钝化可以抑制 PSC 内部的非辐射复合，V_{OC} 也得到了大幅度提升。

除了 PCE 外，太阳能电池的稳定性还反映了添加剂的长期钝化效果。为了比较 SnF_2 和 $SnOct_2$ 对器件稳定性的影响，将未封装的电池在氮气手套箱中保存 50 d，在此期间，每隔 5 d 测试一次 PCE。如图 5(c)所示，在氮气中储存 50 d 后，PSC-0.030SO 可以保持初始 PCE 的 70%以上，而 PSC-0.10SF 仅有20%。此外，将未封装的器件放置在空气环境中(温度(25±5) ℃，相对湿度(55±5)%)20 d 后，PSC-0.030SO 在高湿度的情况下依旧表现出优异的

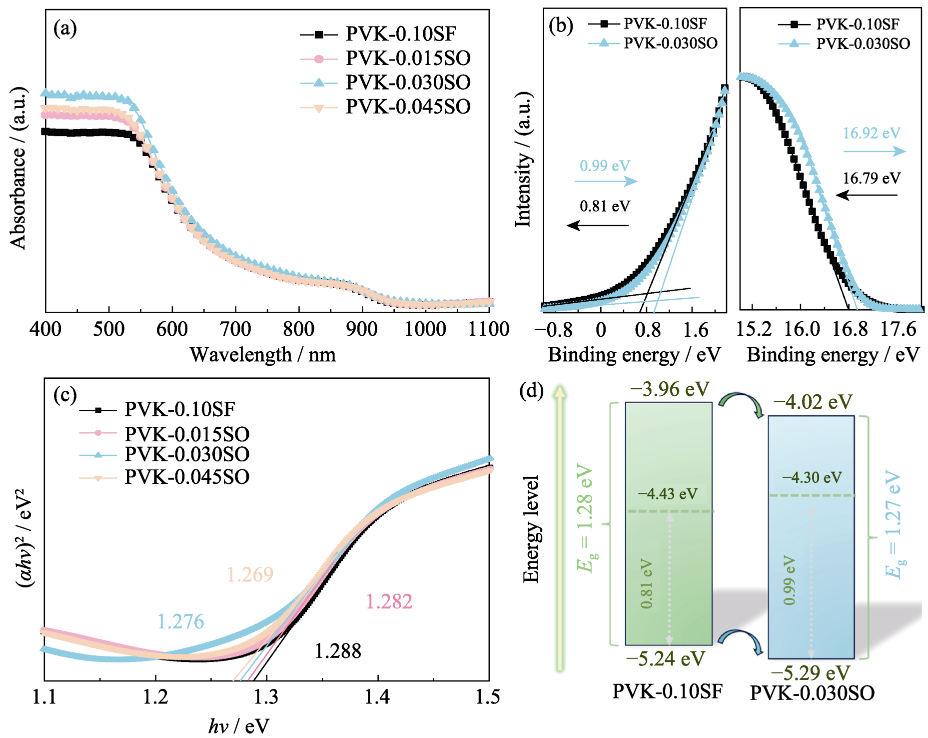

图 4 不同 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的光学性能与能级

Fig. 4 Optical properties and energy levels of different Sn-Pb alloyed perovskite films

(a) UV-VIS-NIR spectra; (b) UPS spectra; (c) Tauc plots; (d) Energy levels of VBM, CBM, and Fermi derived from the UPS spectra

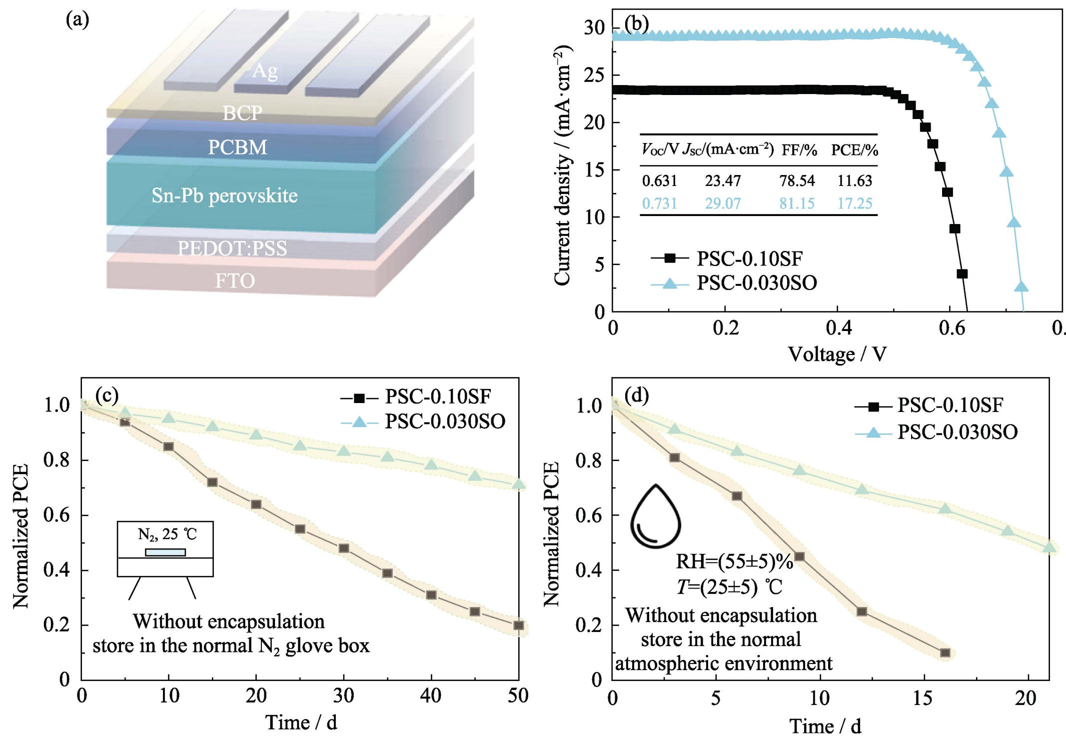

图 5　PSC-0.10SF 与 PSC-0.030SO 器件的光伏性能与稳定性

Fig. 5　Photovoltaic performance and stability of PSC-0.10SF and PSC-0.030SO devices

(a) Structure diagram of Sn-Pb alloyed perovskite solar cell; (b) *J–V* curves of the best-performance PSCs fabricated with SnF_2 and $SnOct_2$; (c) Stability of unencapsulated PSCs stored in the N_2 glove box for 50 d; (d) Stability of unencapsulated PSCs stored in air for 20 d

稳定性, 而 15 d 后 PSC-0.10SF 就完全失效了(图 5(d)), 表明 $SnOct_2$ 与钙钛矿之间的强配位抑制了环境中的水氧对器件的侵蚀。

进一步制备了结构为 $FTO/SnO_2/FA_xMA_{1-x}Pb_{0.7}Sn_{0.3}I_nBr_{1-n}/PCBM/Ag$ 的单电子器件, 通过分析单电子器件的电流电压特性和电化学交流阻抗谱, 研究了 $SnOct_2$ 对 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜内部陷阱缺陷和电子运输的影响。采用空间限制电流法测量[43]电流–电压曲线, 如图 S5(a, b)所示。在低偏置电压的线性区域内, 器件展现出欧姆响应的特性, 电流在此区域内呈现显著的上升趋势, 直到偏置电压超过拐点, 表明该区域内的所有陷阱态均已被注入的电子完全填充。钙钛矿薄膜中相应的陷阱态密度(N_t)可以通过公式(3)计算[44]:

$$N_t = \frac{V_{TFL}\varepsilon_r\varepsilon_0}{eL^2} \tag{3}$$

其中, V_{TFL} 是陷阱填充极限的起始电压(V), ε_r 是钙钛矿的相对介电常数, ε_0 是真空介电常数($F\cdot m^{-1}$), L 是钙钛矿薄膜厚度(nm), e 是基本电荷(C)。PVK-0.030SO 的 V_{TFL} 为 0.358 V, 比 PVK-0.10SF(0.543 V)更低。经公式(3)计算后, PVK-0.10SF 的陷阱态密度为 7.20×10^{15} cm^{-3}, 而 PVK-0.030SO 的陷阱态密度仅为 4.74×10^{15} cm^{-3}, 远低于 PVK-0.10SF, 表明引入 $SnOct_2$ 可以抑制缺陷, 减少载流子传输过程中的能量损失。此外, 为进一步研究完整 PSC 内部的电荷复合和传输过程, 图 S5(c)给出了 PSC 的电化学阻抗谱(EIS)图。PSC-0.030SO 显示出比 PSC-0.10SF 更大的复合电阻(R_{rec}), 表明 $SnOct_2$ 可以有效抑制电荷复合[22]。除此之外, 图 S5(d)为在暗态条件下测试的器件漏电流图, 相比之下, PSC-0.030SO 的漏电流更小, 这可归因于载流子陷阱态密度降低[45]。

3　结论

本研究将低剂量 $SnOct_2$ 作为新型添加剂引入到 PbI_2/SnI_2 前驱体溶液中, 使用两步法获得高质量钙钛矿薄膜。添加适量的 $SnOct_2$ 与 PbI_2/SnI_2 配位增强薄膜结晶度, 增大晶粒尺寸, 使得薄膜平均晶粒尺寸增大到 850 nm。通过 XPS 证明 $SnOct_2$ 相对 SnF_2 有更好的抗氧化性, 薄膜在手套箱放置 7 d 后, 仍保存 93.5%的 Sn^{2+}。此外 $SnOct_2$ 还可以调节薄膜表面能带, 增强电子提取。同时 $SnOct_2$ 可以有效钝化钙钛矿薄膜晶界和表面未配位的 Pb^{2+}/Sn^{2+} 缺陷, 降低陷阱态密度, 使得薄膜陷阱态密度从 7.20×10^{15} cm^{-3} 降低到 4.74×10^{15} cm^{-3}, 抑制了非辐射复合。加入 $SnOct_2$ 可

以明显提高 PSC 的 J_{SC}、V_{OC} 及 FF, 相比添加 SnF_2 的器件, PCE 从 11.63%提高到了 17.25%, PSC 的稳定性得到显著改善。添加 $SnOct_2$ 的器件在氮气中保存 50 d 后, PCE 仍保存其初始值的 70%以上, 并且在空气中保存 20 d, 仍保存其初始值的 40%左右。

补充材料

本文相关补充材料可登录 https://doi.org/10.15541/jim20240191 查看。

参考文献:

[1] CHUNG I, LEE B, HE J, *et al.* All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature*, 2012, **485(7399):** 486.

[2] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131(170):** 6050.

[3] SNAITH H J. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4(21):** 3623.

[4] GRÄTZEL M. The light and shade of perovskite solar cells. *Nature Materials*, 2014, **13(9):** 838.

[5] LIANG Z, ZHANG Y, XU H, *et al.* Homogenizing out-of-plane cation composition in perovskite solar cells. *Nature*, 2023, **624(7992):** 557.

[6] LIAO W, ZHAO D, YU Y, *et al.* Fabrication of efficient low bandgap perovskite solar cells by combining formamidinium tin iodide with methylammonium lead iodide. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(38):** 12360.

[7] HU S, OTSUKA K, MURDEY R, *et al*. Optimized carrier extraction at interfaces for 23.6% efficient tin-lead perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science*, 2022, **15:** 2096.

[8] LIN R, XU J, WEI M, *et al.* All-perovskite tandem solar cells with improved grain surface passivation. *Nature*, 2022, **603(7899):** 73.

[9] LIU C, FAN J, LI H, *et al.* Highly efficient perovskite solar cells with substantial reduction of lead content. *Scientific Reports*, 2016, **6(1):** 35705.

[10] ZHU L, YUH B, SCHOEN S, *et al.* Solvent-molecule-mediated manipulation of crystalline grains for efficient planar binary lead and tin triiodide perovskite solar cells. *Nanoscale*, 2016, **8(14):** 7621.

[11] LIAN X, CHEN J, ZHANG Y, *et al.* Highly efficient Sn/Pb binary perovskite solar cell *via* precursor engineering: a two-step fabrication process. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(5):** 1807024.

[12] ZHU T, YANG Y, GONG X. Recent advancements and challenges for low-toxicity perovskite materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(24):** 26776.

[13] YANG Z, RAJAGOPAL A, CHUEH C C, *et al.* Stable low-bandgap Pb-Sn binary perovskites for tandem solar cells. *Advanced Materials*, 2016, **28(40):** 8990.

[14] SONG T B, YOKOYAMA T, STOUMPOS C C, *et al.* Importance of reducing vapor atmosphere in the fabrication of tin-based perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139(2):** 836.

[15] KE W, KANATZIDIS M G. Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells. *Nature Communications*, 2019, **10(1):** 965.

[16] LEE S J, SHIN S S, KIM Y C, *et al.* Fabrication of efficient formamidinium tin iodide perovskite solar cells through SnF_2–pyrazine complex. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(12):** 3974.

[17] YU B B, XU L, LIAO M, *et al.* Synergy effect of both 2, 2, 2-trifluoroethylamine hydrochloride and SnF_2 for highly stable $FASnI_{3-x}Cl_x$ perovskite solar cells. *Solar RRL*, 2019, **3(3):** 1800290.

[18] XIAO M, GU S, ZHU P, *et al.* Tin-based perovskite with improved coverage and crystallinity through tin-fluoride-assisted heterogeneous nucleation. *Advanced Optical Materials*, 2018, **6(1):** 1700615.

[19] WANG F, JIANG X, CHEN H, *et al.* 2D-Quasi-2D-3D hierarchy structure for tin perovskite solar cells with enhanced efficiency and stability. *Joule*, 2018, **2(12):** 2732.

[20] CAO D H, STOUMPOS C C, YOKOYAMA T, *et al.* Thin films and solar cells based on semiconducting two-dimensional Ruddlesden-Popper $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$ perovskites. *ACS Energy Letters*, 2017, **2(5):** 982.

[21] ZHAO Z, GU F, WANG C, *et al.* Orientation regulation of photoactive layer in tin-based perovskite solar cells with allylammonium cations. *Solar RRL*, 2020, **4(10):** 2000315.

[22] DAI X, ZHANG L, QIAN Y, *et al.* Controlling vertical composition gradients in Sn-Pb mixed perovskite solar cells *via* solvent engineering. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(9):** 1089.

[23] TAI Q, GUO X, TANG G, *et al.* Antioxidant grain passivation for air-stable tin-based perovskite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58(3):** 806.

[24] LIN Z, LIU C, LIU G, *et al.* Preparation of efficient inverted tin-based perovskite solar cells *via* the bidentate coordination effect of 8-hydroxyquinoline. *Chemical Communications*, 2020, **56(28):** 4007.

[25] MENG X, WU T, LIU X, *et al.* Highly reproducible and efficient $FASnI_3$ perovskite solar cells fabricated with volatilizable reducing solvent. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11(8):** 2965.

[26] MENG X, WANG Y, LIN J, *et al.* Surface-controlled oriented growth of $FASnI_3$ crystals for efficient lead-free perovskite solar cells. *Joule*, 2020, **4(4):** 902.

[27] MENG X, LIN J, LIU X, *et al.* Highly stable and efficient $FASnI_3$-based perovskite solar cells by introducing hydrogen bonding. *Advanced Materials*, 2019, **31(42):** 1903721.

[28] XU X, CHUEH C C, YANG Z, *et al.* Ascorbic acid as an effective antioxidant additive to enhance the efficiency and stability of Pb/Sn-based binary perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2017, **34:** 392.

[29] TONG J H, SONG Z N, KIM H D, *et al.* Carrier lifetimes of >1 μs in Sn-Pb perovskites enable efficient all-perovskite tandem solar cells. *Science*, 2019, **364(6439):** 475.

[30] WANG J T, UDDIN M A, CHEN B, *et al.* Enhancing photostability of Sn-Pb perovskite solar cells by an alkylammonium pseudo-halogen additive. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13(15):** 2204115.

[31] BING J, KIM J, ZHANG M, *et al.* The impact of a dynamic two-step solution process on film formation of $Cs_{0.15}(MA_{0.7}FA_{0.3})_{0.85}PbI_3$ perovskite and solar cell performance. *Small*, 2019, **15(9):** 1804858

[32] WANG J, DATTA K, LI J, *et al.* Understanding the film formation kinetics of sequential deposited narrow-bandgap Pb-Sn hybrid perovskite films. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10(22):** 2000566.

[33] LI S, ZHANG X, XUE X, *et al.* Importance of tin (II) acetate additives in sequential deposited fabrication of Sn-Pb-based perovskite solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **904:** 164050.

[34] OKU T. Crystal structures of $CH_3NH_3PbI_3$ and related perovskite compounds used for solar cells. *Solar Cells-New Approaches and Reviews*, 2015, **1:** 77.

[35] BAHRAM A N, MOSSAIN M, JAKOBY M, *et al.* Vacuum-assisted growth of low-bandgap thin films $(FA_{0.8}MA_{0.2}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3)$ for all-perovskite tandem solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10(5):** 1902583.

[36] MA Y, ZHENG F, LI S, *et al.* Regulating the crystallization growth of Sn–Pb mixed perovskites using the 2D perovskite (4-AMP) PbI_4

substrate for high-efficiency and stable solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15(29):** 34862.

[37] FEI C, LI B, ZHANG R, *et al.* Highly efficient and stable perovskite solar cells based on monolithically grained $CH_3NH_3PbI_3$ film. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(9):** 1602017.

[38] LI C, ZHANG N, GAO P. Lessons learned: how to report XPS data incorrectly about lead-halide perovskites. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, **7(18):** 3797.

[39] ZHANG Z, LIANG J, WANG J, *et al.* Resolving mixed intermediate phases in methylammonium-free Sn-Pb alloyed perovskites for high-performance solar cells. *Nano-Micro Letters*, 2022, **14(1):** 165.

[40] SUN Y, YANG S, PANG Z, *et al.* Preferred film orientation to achieve stable and efficient Sn-Pb binary perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(9):** 10822.

[41] ZHANG W, HUANG L, ZHENG W, *et al.* Revealing key factors of efficient narrow-bandgap mixed lead-tin perovskite solar cells *via* numerical simulations and experiments. *Nano Energy*, 2022, **96:** 107078.

[42] RAOUI Y, EZ-ZAHRAOUY H, KAZIM S, *et al.* Energy level engineering of charge selective contact and halide perovskite by modulating band offset: mechanistic insights. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **54:** 822.

[43] DUIJINSTEE E, BALL J, CONE V, *et al.* Toward understanding space-charge limited current measurements on metal halide perovskites. *ACS Energy Letters*, 2020, **5(2):** 376.

[44] BUBE R. Trap density determination by space-charge-limited currents. *Journal of Applied Physics*, 1962, **33(5):** 1733.

[45] CAO J, LIU C K, PIRADI V, *et al.* Ultrathin self-assembly two-dimensional metal-organic framework films as hole transport layers in ideal-bandgap perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 2022, **7(10):** 3362.

补充材料:

低剂量异辛酸亚锡调控两步法制备 Sn-Pb 混合钙钛矿太阳能电池

王 煜[1,2], 熊 浩[2], 黄孝坤[3], 江琳沁[2], 吴 波[1], 黎健生[3], 杨爱军[3]

(1. 福州大学 先进制造学院, 晋江 362200; 2. 福建江夏学院 钙钛矿绿色应用福建省高校重点实验室, 福州 350108; 3. 福建省计量科学研究院 国家光伏产业计量测试中心, 福州 350003)

表 S1　不同添加剂制备的 10 个 Sn-Pb 混合 PSC 器件的参数统计

Table S1　Average parameters of 10 Sn-Pb alloyed PSC devices with different additive

Sample	V_{OC}/V	J_{SC}/(mA·cm^{-2})	FF/%	PCE/%
PSC-0.10SF	0.628±0.021	23.17±2.24	73.76±4.77	10.73±0.89
PSC-0.015SO	0.698±0.004	26.45±0.66	75.03±3.05	13.86±0.48
PSC-0.030SO	0.728±0.009	28.64±0.58	80.83±0.57	16.86±0.38
PSC-0.045SO	0.701±0.011	27.67±0.79	77.34±2.59	15.01±0.73

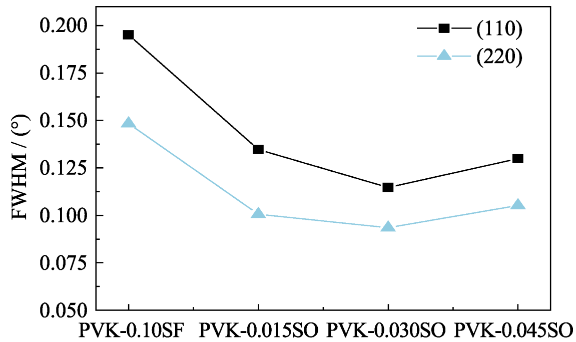

图 S1　不同 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的半峰宽(FWHM)

Fig. S1　FWHM of different Sn-Pb alloyed perovskite films

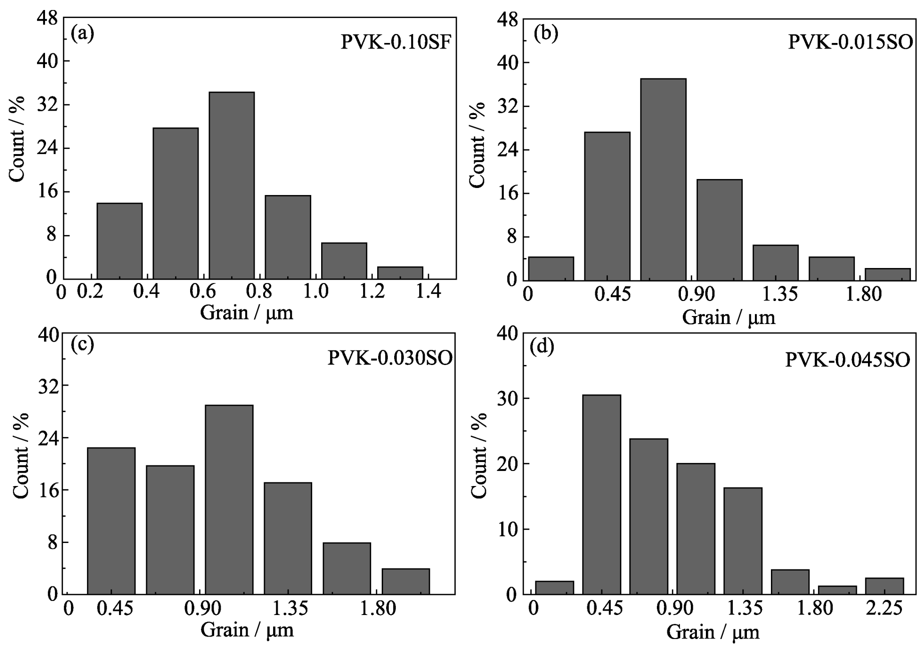

图 S2　不同 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的晶粒尺寸分布图

Fig. S2　Grain size distributions of different Sn-Pb alloyed perovskite films

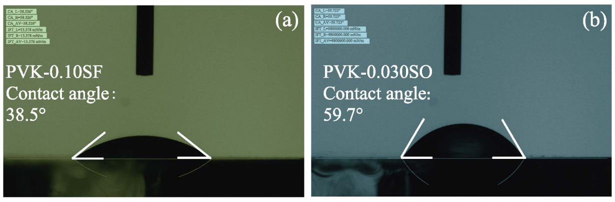

图 S3　不同 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的接触角测试

Fig. S3　Contact angle tests of different Sn-Pb alloyed perovskite films

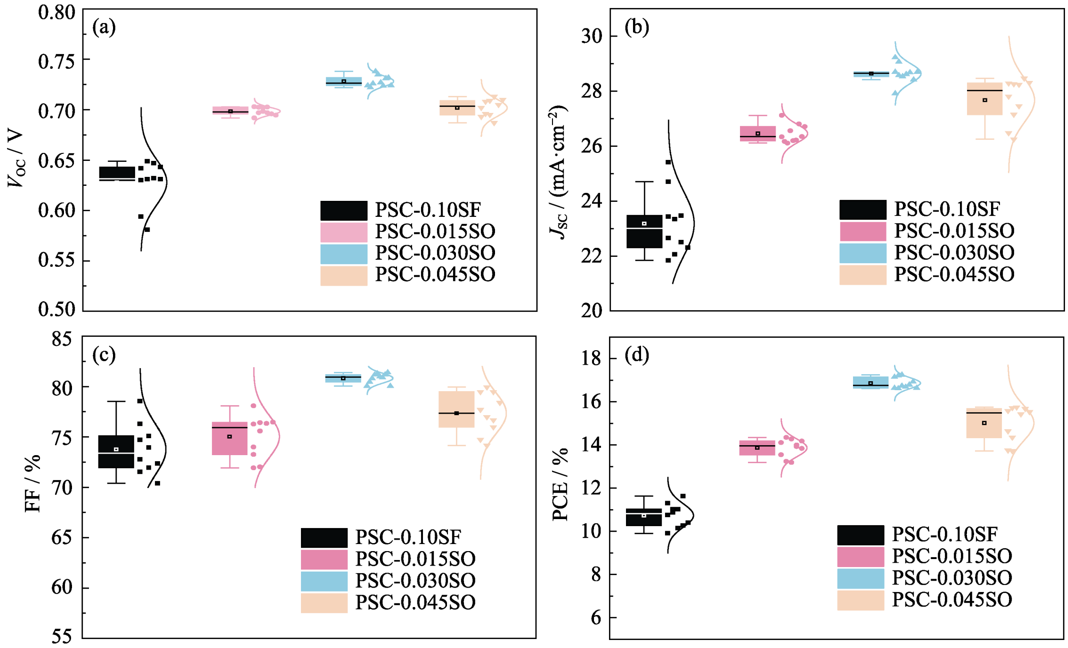

图 S4　不同 Sn-Pb 混合 PSCs 光伏参数分布图(10 个电池)

Fig. S4　Photovoltaic parameter distributions of different Sn-Pb alloyed PSCs (10 devices)

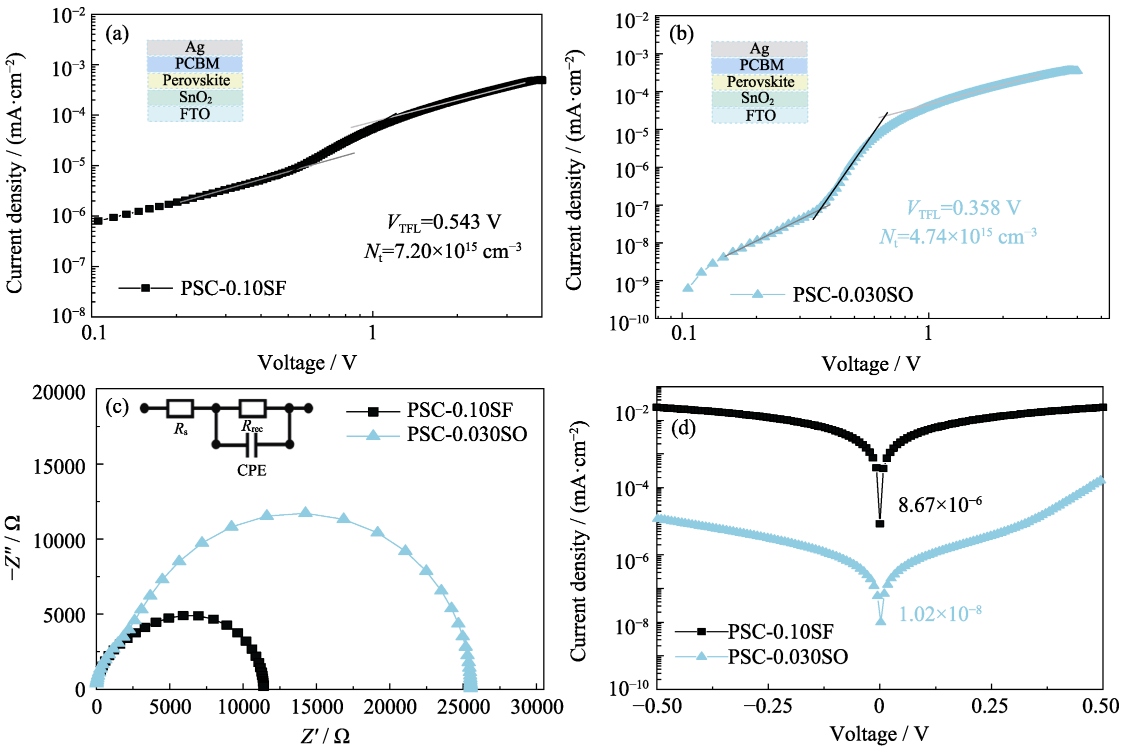

图 S5　不同 Sn-Pb 混合钙钛矿薄膜的内部缺陷

Fig. S5　Internal defects of different Sn-Pb alloyed perovskite films

(a, b) I–V curves of FTO/SnO_2/$FA_xMA_{1-x}Pb_{0.7}Sn_{0.3}I_nBr_{1-n}$/PCBM/Ag; (c) EIS plots; (d) Leakage current diagram