



## P-I-N型锡铅钙钛矿太阳能电池性能的限制因素及解决策略

王俪璇 李仁杰 刘辉 王鹏阳 石标 赵颖 张晓丹

## Limiting factors and improving solutions of P-I-N type tin-lead perovskite solar cells performance

Wang Li-Xuan Li Ren-Jie Liu Hui Wang Peng-Yang Shi Biao Zhao Ying Zhang Xiao-Dan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 118402 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201678

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201678>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### n-i-p结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展

Research progress of interface passivation of n-i-p perovskite solar cells

物理学报. 2019, 68(15): 158803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190468>

#### 无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(2): 028801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

#### 钙钛矿/硅叠层太阳能电池中平面a-Si:H/c-Si异质结底电池的钝化优化及性能提高

Passivation optimization and performance improvement of planar a-Si:H/c-Si heterojunction cells in perovskite/silicon tandem solar cells

物理学报. 2019, 68(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181759>

#### 宽带隙钙钛矿材料及太阳能电池的研究进展

Research progress of wide bandgap perovskite materials and solar cells

物理学报. 2020, 69(20): 207401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200822>

#### 钙钛矿太阳能电池中的缓冲层研究进展

Progress in perovskite solar cells based on different buffer layer materials

物理学报. 2020, 69(13): 138401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200543>

#### 离子辐照和氧化对IG-110核级石墨中的点缺陷的影响

Effects of ion irradiation and oxidation on point defects in IG-110 nuclear grade graphite

物理学报. 2019, 68(12): 128102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190371>

综述

# P-I-N 型锡铅钙钛矿太阳能电池性能的限制因素及解决策略\*

王俪璇<sup>1)2)3)4)5)</sup> 李仁杰<sup>1)2)3)4)5)</sup> 刘辉<sup>1)2)3)4)5)</sup> 王鹏阳<sup>1)2)3)4)5)</sup>  
石标<sup>1)2)3)4)5)</sup> 赵颖<sup>1)2)3)4)5)</sup> 张晓丹<sup>1)2)3)4)5)†</sup>

1) (南开大学, 光电子薄膜器件与技术研究所, 太阳能转换中心, 天津 300350)

2) (天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300350)

3) (薄膜光电子技术教育部工程研究中心, 天津 300350)

4) (化学科学与工程协同创新中心, 天津 300072)

5) (南开大学可再生能源转换与储存中心, 天津 300072)

(2020 年 10 月 11 日收到; 2020 年 12 月 23 日收到修改稿)

锡铅钙钛矿太阳能电池已被证明可以用于全钙钛矿叠层太阳能电池中, 作为窄带隙底电池进一步提高器件光电转换效率. 目前, P-I-N 型锡铅钙钛矿太阳能电池的最高效率为 21.7%, 明显低于铅基钙钛矿太阳能电池. 本文分析了限制其性能提高的主要因素, 并针对性地总结了近几年研究工作者们提出的有效解决策略, 主要包括: 1) 通过添加富锡化合物、强还原剂或含大的有机阳离子的化合物以抑制  $\text{Sn}^{2+}$  氧化, 减少锡铅钙钛矿材料 p 型掺杂程度, 降低电池开路电压损耗; 2) 通过调控组分、改变钙钛矿薄膜制备方法、溶剂工程或添加含功能性基团的化合物以延缓锡铅钙钛矿薄膜结晶生长速率, 提高薄膜质量; 3) 通过选用合适的电子传输层或空穴传输层, 减少能级失配对载流子传输的影响或避免载流子传输层的本身不稳定性对器件的影响. 最后, 本文展望了锡铅钙钛矿太阳能电池的未来发展, 认为其不仅有望实现高效稳定的单结太阳能电池, 而且还可以应用于高效全钙钛矿叠层太阳能电池.

**关键词:** 锡铅钙钛矿, 氧化, 结晶质量, 能级失配

**PACS:** 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201678

## 1 引言

自 2009 年 Miyasaka 等<sup>[1]</sup>首次使用钙钛矿作为光吸收层达到 3.8% 的功率转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 以来, 铅基钙钛矿由于其出色的光学和电学性能引起光伏领域研究工作者们的广泛关注. 到 2020 年, 铅基钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cells, PSCs) 的 PCE 已达

到 25.5%<sup>[2]</sup>. 尽管铅基钙钛矿太阳能电池的光伏性能令人鼓舞, 但单结钙钛矿太阳能电池的 PCE 始终受到 Shockley-Queisser (SQ) 辐射极限的限制<sup>[3]</sup>. 突破 SQ 辐射极限的一种有效方法是制备由仅吸收高能光子的宽带隙顶电池和主要吸收低能光子的窄带隙底电池组成的叠层太阳能电池. 目前钙钛矿/硅叠层太阳能电池 PCE 已达到 29.15%<sup>[2]</sup>, 但钙钛矿/钙钛矿叠层电池由于缺少高效的窄带隙钙钛矿太阳能电池, 实验室最高 PCE 仅 25.6%<sup>[4]</sup>.

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB1500103)、国家自然科学基金 (批准号: 61674084)、高等学校学科创新引智计划 (111 计划) (批准号: B16027)、天津市军民融合科技重大专项 (批准号: 18ZXJMTG00220) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 63201171, 63201173) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [xdzhang@nankai.edu.cn](mailto:xdzhang@nankai.edu.cn)

已有大量研究证明, 使用  $\text{Sn}^{2+}$  部分或全部代替  $\text{Pb}^{2+}$  以制备含锡钙钛矿材料, 带隙可以实现从 1.55 eV 到 1.17 eV 的范围内连续调节 [5-9]. 因此, 含锡钙钛矿可用作全钙钛矿叠层太阳能电池中窄带隙底电池的吸光层材料. 并且,  $\text{Sn}^{2+}$  与  $\text{Pb}^{2+}$  有相似的离子半径 ( $\text{Sn}^{2+}$  为 110 pm,  $\text{Pb}^{2+}$  为 119 pm) 及相似的  $\text{ns}^2\text{np}^2$  电子结构 [10-12]. 因此, 用锡替代铅可以保留原本的钙钛矿结构, 不会引起明显的晶格畸变且能保持与铅基钙钛矿基本相同的光电特性. 另外, 从环境友好的角度考虑, Li 等 [13] 的研究结果表明, 铅基钙钛矿中的铅泄漏到地下后可以进入植物体内, 从而进入食物循环, 最终对人体和自然造成伤害. 相比较而言, 尽管锡对人类和动物的毒性比铅高, 但在环境中分散后, 钙钛矿中的  $\text{Sn}^{2+}$  会迅速氧化成稳定的  $\text{Sn}^{4+}$  化合物, 其低水溶性会降低生物利用度 [14]. 因此, 开发少铅和无铅的含锡钙钛矿太阳能电池具有非常重要的研究意义.

目前锡铅 (Sn-Pb) 钙钛矿太阳能电池的最高 PCE 为 21.7% (认证 PCE 为 20.7%) [4], 纯锡钙钛矿太阳能电池的最高 PCE 仅为 13.24% [15], 远低于 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池. 这是由于相比于纯锡钙钛矿材料, 含有一定比例的  $\text{Pb}^{2+}$  可增加破坏金属-卤化物-金属键所需的能量, 增加锡空位的形成能从而抑制锡空位的形成, 因此保留一定比例的铅可提高器件的光伏性能及稳定性 [16]. 换言之, 相比于纯锡钙钛矿太阳能电池, Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池具有更大的开发潜力.

但相比于铅基钙钛矿太阳能电池, Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的发展也面临很多挑战. 第一, 处于化学元素周期表第六周期的铅原子由于镧系收缩引起的情性电子对效应, 其  $6s^2$  的电子很难失去, 而于第五周期的锡原子的  $5s^2$  电子遇到氧气等强电负性物质时非常不稳定,  $\text{Sn}^{2+}$  极易被氧化为  $\text{Sn}^{4+}$ , 即使在极少量氧气的手套箱中也不可完全避免 [10,17,18]. 并且由于  $\text{Sn}^{2+}$  容易被氧化成  $\text{Sn}^{4+}$ , 在成膜过程中将从钙钛矿晶格中被排除而留下大量锡空位, 从而会在钙钛矿材料中导致 p 掺杂, 使载流子寿命缩短, Urbach 能量更高, 进而导致开路电压损耗严重, 降低器件性能和可重复性 [9,19-23]. 第二, 由于  $\text{Sn}^{2+}$  的路易斯酸度高于  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{SnI}_2$  与有机碘化物的亲和力更强, 从而更加迅速地形成钙钛矿相, 阻碍了薄膜的均匀生长, 增加了控制 Sn-Pb 钙钛矿薄膜形貌的难度 [24,25]. 第三, 由于 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的发展晚于铅基钙钛矿太阳能电池, 目前 Sn-

Pb 钙钛矿太阳能电池通常使用铅基中的载流子传输层, 但由于锡的引入会导致钙钛矿材料能带位置改变并且 Sn-Pb 钙钛矿材料本身的不稳定性, 因此原有的载流子传输层会导致 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池界面能级不匹配并且加剧了器件的不稳定性 [5,8,9,26,27]. 以上三方面因素都会严重影响 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的光伏性能及稳定性.

Wang 等 [28] 在总结近些年 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的文献报道中, 发现制备 N-I-P 型结构器件的研究非常少, 并且其最高 PCE 仅为 14.04% [29], 远低于 P-I-N 型结构器件的性能, 他们把这个现象归因于以下几点: 1) N-I-P 型结构器件中, 下层的金属氧化物电子传输层会影响随后沉积的 Sn-Pb 钙钛矿薄膜结晶质量 [8,30]; 2) 金属盐 (如 Li 和 Co 盐) 常掺杂在 N-I-P 结构器件的空穴传输层 (例如, spiro-OMeTAD 或 P3HT) 中, 会损坏 Sn-Pb 钙钛矿薄膜并导致较差的器件性能. 为了实现良好的空穴传输性能, 还需要进行氧化工艺 [5]; 3) 铅基钙钛矿太阳能电池中常用的载流子传输层可能与 Sn-Pb 钙钛矿材料能级不匹配, 导致器件性能不高 [26,27]. 并且, 在全钙钛矿叠层电池中通常采用 P-I-N 型结构器件. 因此本文将着眼于 P-I-N 型 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的发展, 为后续 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池性能的快速提升及在全钙钛矿叠层电池中的应用奠定基础.

本文总结了近年 P-I-N 型 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的研究进展 (图 1—图 3, 表 A1); 第 2 节分别讨论了目前抑制  $\text{Sn}^{2+}$  氧化、提高 Sn-Pb 钙钛矿

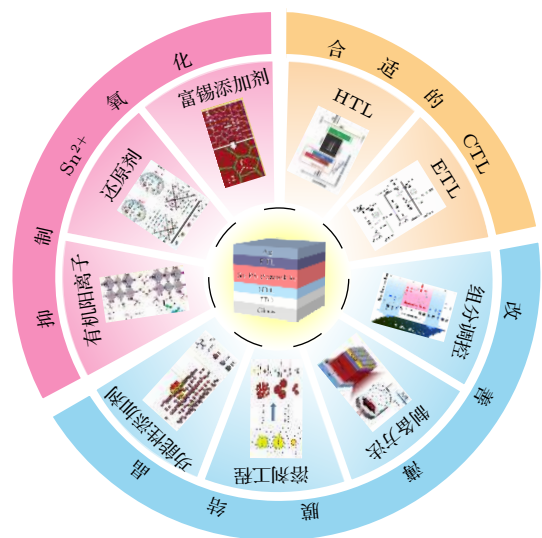


图 1 提高 P-I-N 型锡铅钙钛矿太阳能电池性能的解决策略  
Fig. 1. Solutions to improve the performance of P-I-N type tin lead perovskite solar cells.

薄膜结晶质量、选择合适的载流子传输层的主要策略; 最后, 对 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的发展提出展望。

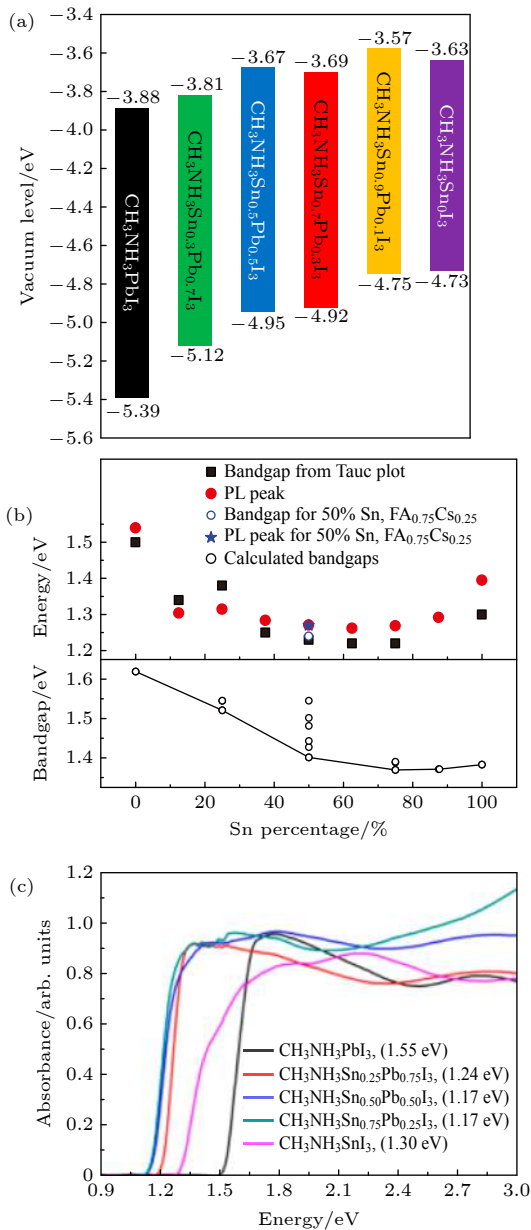


图 2 钙钛矿材料的能带结构随着金属比例的变化而调整 (a) Ogomi 等<sup>[5]</sup>表征  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$  能带结构随金属比例的变化; (b) Eperon 等<sup>[7]</sup>通过 Tauc plot、PL 及第一性原理计算  $\text{FASn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$  带隙随金属比例的变化趋势; (c) Hao 等<sup>[8]</sup>通过紫外吸收光谱表征  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$  的带隙变化

Fig. 2. The energy band of Sn-Pb perovskite changed with the metal ratios: (a) Ogomi et al.<sup>[5]</sup> characterized the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$  energy band structure changed with the metal ratio; (b) Eperon et al.<sup>[7]</sup> used the Tauc plot, PL and first-principles calculations to obtain the variable trend of  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$  ( $\text{FASn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ ) band gap with metal proportions; (c) Hao et al.<sup>[8]</sup> characterized the band gap changes of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$  by electronic absorption spectra.

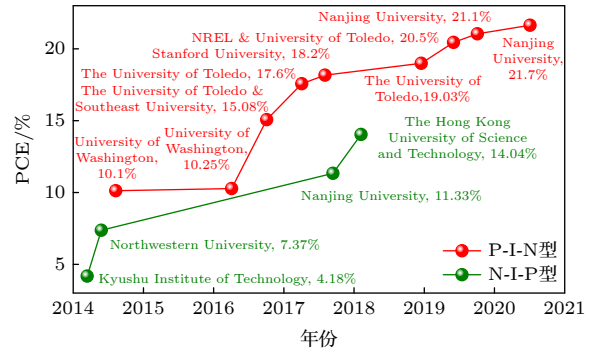


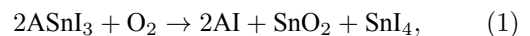
图 3 不同结构的 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池器件效率进展图, 包括 N-I-P 型 (绿色) 和 P-I-N 型 (红色) 结构

Fig. 3. The efficiency progress diagram of Sn-Pb perovskite solar cells in different structures, including N-I-P (green) and P-I-N (red) structures.

## 2 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池性能提高的主要方法

### 2.1 抑制 $\text{Sn}^{2+}$ 氧化

如引言中所讲, 薄膜内  $\text{Sn}^{2+}$  的氧化会形成大量锡空位, 导致内部缺陷密度增加, 引起严重的载流子复合, 载流子寿命缩短, 开路电压损耗严重, 降低器件性能. 关于 Sn-Pb 钙钛矿中  $\text{Sn}^{2+}$  的氧化机制, Leijtens 等<sup>[16]</sup> 结合 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、热重分析 (thermogravimetric analysis, TGA) 和紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis), 探究了  $\text{ASnI}_3$  和  $\text{ASn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$  的氧化降解途径及最终产物, 发现纯锡钙钛矿的氧化降解机制如 (1) 式:



Sn-Pb 钙钛矿的氧化机制如 (2) 式:



相比于纯锡钙钛矿的氧化分解仅需断裂小部分 Sn—I 键, Sn-Pb 钙钛矿则需要断裂所有的 Sn—I 键, 并且铅不易被氧化成  $\text{Pb}^{4+}$ , 不太可能形成  $\text{PbI}_4$ . 因此, 如果用一定量的 Pb 去替代钙钛矿组分中的 Sn, 就可以有效抑制钙钛矿的氧化, 即可以通过调控 Sn-Pb 的比例抑制  $\text{Sn}^{2+}$  的氧化.

但如果固定钙钛矿中 Sn-Pb 的比例后, 要实现抑制  $\text{Sn}^{2+}$  的氧化, 则可能需要结合添加剂的作用. 目前能够起到抑制 Sn-Pb 钙钛矿中  $\text{Sn}^{2+}$  氧化作用的添加剂主要分为三类: 1)  $\text{SnF}_2$  添加剂, 能够有效补偿  $\text{Sn}^{2+}$  损失; 2) 还原剂, 能够将氧化的  $\text{Sn}^{2+}$  还原; 3) 添加大的有机阳离子, 形成混合 2D-3D



异质结构钙钛矿太阳电池.

1)  $\text{SnF}_2$ .  $\text{SnF}_2$  是目前 Sn-Pb 钙钛矿制备中最常使用的添加剂. 由于在 Sn-Pb 钙钛矿中很容易形成由锡空位引起的固有缺陷, 而富  $\text{Sn}^{2+}$  的  $\text{SnX}_2$  添加剂可以有效提高锡空位的形成能<sup>[31]</sup>, 因此对于抑制 Sn-Pb 钙钛矿薄膜中缺陷的形成是非常重要的.  $\text{SnF}_2$  是  $\text{SnX}_2$  系列中被最广泛应用于制备 Sn-Pb 钙钛矿薄膜的化合物, 这是由于  $\text{SnX}_2$  的键合能会随卤化物离子半径的减小而增加,  $\text{SnF}_2$  是  $\text{SnX}_2$  系列中溶解度最低的化合物. 在旋涂过程中随着溶剂蒸发, 不完全溶解的  $\text{SnF}_2$  可以作为非均相成核位点以促进 Sn-Pb 钙钛矿晶体的生长并实现更均匀覆盖的钙钛矿薄膜<sup>[32]</sup>. 除了对薄膜掺杂、形貌产生影响,  $\text{SnF}_2$  也会影响 Sn-Pb 钙钛矿中的晶相形成、材料稳定性以及能级位置<sup>[33]</sup>. 过量的  $\text{SnF}_2$  会引起钙钛矿薄膜中相分离, 如图 4(a) 所示, 这会破坏薄膜的形貌, 不利于器件的长期稳定性<sup>[34,35]</sup>. 为避免  $\text{SnF}_2$  在薄膜中引起的局部偏析, Zong 等<sup>[36]</sup> 通过在  $(\text{FAPbI}_3)_{0.7}(\text{CsSnI}_3)_{0.3}$  钙钛矿前驱体溶液中加入新的路易斯加合物  $\text{SnF}_2 \cdot 3\text{FACl}$ , 使钙钛矿晶粒被均匀地覆盖一层低结晶度且高度连续的  $\text{SnF}_2$  相, 在晶界处有效地抑制了 Sn-Pb 钙钛矿薄膜中固有的锡空位的形成, 而且还形成了单个钙钛矿晶粒的纳米级封装层以阻挡湿气/氧气进入薄膜. 另外  $\text{SnF}_2$  还可以作为化学合成中的强还原剂, 可以抑制钙钛矿薄膜的氧化, 减少背景载流子密度<sup>[31,33,37]</sup>. 但是 Xu 等<sup>[38]</sup> 发现仅使用  $\text{SnF}_2$  不能完全抑制前驱体溶液中  $\text{Sn}^{2+}$  氧化, 因此需结合其他还原剂或寻求还原性更强的还原剂.

2) 还原剂. 目前很多有效的还原性物质已被应用于锡铅钙钛矿中, 减小  $\text{Sn}^{2+}$  的氧化程度. 研究者们主要选用的是含有烷羟基 ( $-\text{R}-\text{OH}$ )、酚羟基 ( $-\text{Ph}-\text{OH}$ )、次磷酸根 ( $-\text{PO}_4^{2-}$ ) 等还原性基团的化合物或能与  $\text{Sn}(\text{IV})$  发生归中反应的  $\text{Sn}(0)$  物质. Xu 等<sup>[38]</sup> 使用抗坏血酸 (AA) 结合  $\text{SnF}_2$  添加到  $\text{MA}_{0.5}\text{FA}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$  前驱体溶液中, 利用 AA 中的羟基不仅可以作为共轭的路易斯碱与作为路易斯酸的  $\text{SnI}_2$  形成中间体络合物改变钙钛矿的结晶过程, 还可以延缓  $\text{Sn}^{2+}$  的氧化. 这种方法将钙钛矿膜内光生载流子寿命提高至 182.7 ns, 可以实现 14.01% 的 PCE, 优于使用常规  $\text{SnF}_2$  添加剂处理的 12.18% 的器件 PCE. Zhu 等<sup>[39]</sup> 利用伽伐尼置换反应 (Galvanic replacement reaction, GDR),

将极细 ( $-100$  目) 锡金属粉末与铅基钙钛矿前驱体溶液混合搅拌, 图 4(b) 中, 制备的  $\text{MAPb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{I}_3$  及  $(\text{FAPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{I}_3)_{0.85}(\text{MAPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Br}_3)_{0.15}$  分别表现出 15.85% 及 18.21% 的 PCE. Lin 等<sup>[18]</sup> 发现  $\text{Sn}^{2+}$  的氧化问题主要发生在  $\text{SnI}_2$  固体及锡铅钙钛矿前体溶液中, 因此他们利用金属锡的还原性, 向  $\text{MA}_{0.3}\text{FA}_{0.7}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$  钙钛矿添加金属锡粉末与  $\text{SnF}_2$  (相比于  $\text{SnI}_2$  为 10 mol%), 如图 4(c) 所示, 利用归中反应 ( $\text{Sn} + \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ ) 将  $\text{Sn}^{2+}$  的氧化产物  $\text{Sn}^{4+}$  还原为  $\text{Sn}^{2+}$ , 大大减少 Sn 空位且载流子扩散长度增加至 3  $\mu\text{m}$ . 对于 1.22 eV 的 Sn-Pb 钙钛矿太阳电池获得 21.1% 的 PCE, 应用在小面积 (0.049  $\text{cm}^2$ ) 全钙钛矿叠层太阳电池获得 24.8% 的 PCE. 最近, 他们又考虑到前体溶液中所使用的溶剂对结晶过程中  $\text{Sn}^{2+}$  氧化的影响<sup>[40]</sup>, 于是在前述工作的基础上使用纺织工业上的强还原剂甲脒亚磺酸 (formamidine sulfonic acid, FSA). FSA 分子锚固在钙钛矿薄膜的晶粒表面上阻碍锡的氧化, 导致窄带隙太阳电池的实验室 PCE 为 21.7% (经认证 PCE 为 20.7%), 这也是目前 Sn-Pb 钙钛矿单结太阳电池的最高效率.

3) 大的有机阳离子. 用较大的疏水性阳离子部分取代 Sn-Pb 钙钛矿  $\text{ABX}_3$  中 A 位, 可以形成混合 2D-3D 异质结构钙钛矿, 可以有效延缓氧气和水分进入晶格<sup>[41]</sup>. 最有开发潜力的是仅包含几个碳原子的阳离子, 如苯乙铵 (PEA)、叔丁基铵 (t-BUA) 等, 可以提高器件稳定性且不会对性能产生不良影响. Wei 等<sup>[42]</sup> 通过在反溶剂中直接引入苯乙铵配体可以实现钙钛矿膜表面和晶界处的缺陷钝化, 如图 4(d) 所示, 不仅改善了器件的工作稳定性, 还避免了形成过多阻碍电荷传输的层状钙钛矿. 最终基于三阳离子 FA/MA/Cs 的 Sn-Pb 钙钛矿太阳电池填充因子达到 79%, PCE 达到 19.4% (认证 PCE 为 18.95%). Ramirez 等<sup>[43]</sup> 使用甲脒、铯和叔丁胺离子作为 Sn-Pb 钙钛矿的 A 位阳离子, 所得钙钛矿组分为  $(\text{t-BUA})_2(\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15})_{n-1}(\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_n\text{I}_{3n+1}$ , 如图 4(e) 所示, 利用叔丁胺离子轴向链长短且热稳定性比其他分子高的优点, 最终基于  $n = 4$  和  $n = 5$  的 Sn-Pb 钙钛矿太阳电池分别实现了高达 9.3% 和 10.6% 的 PCE, 并在  $\text{N}_2$  中存储 2000 h 时分别保持了其初始 PCE 的 47% 和 29%. Li 等<sup>[44]</sup> 向  $(\text{MAPbI}_3)_{0.75}(\text{FASnI}_3)_{0.25}$  前驱体溶液中引入少量 (3.75%) 的 4-氟苯乙基碘化铵

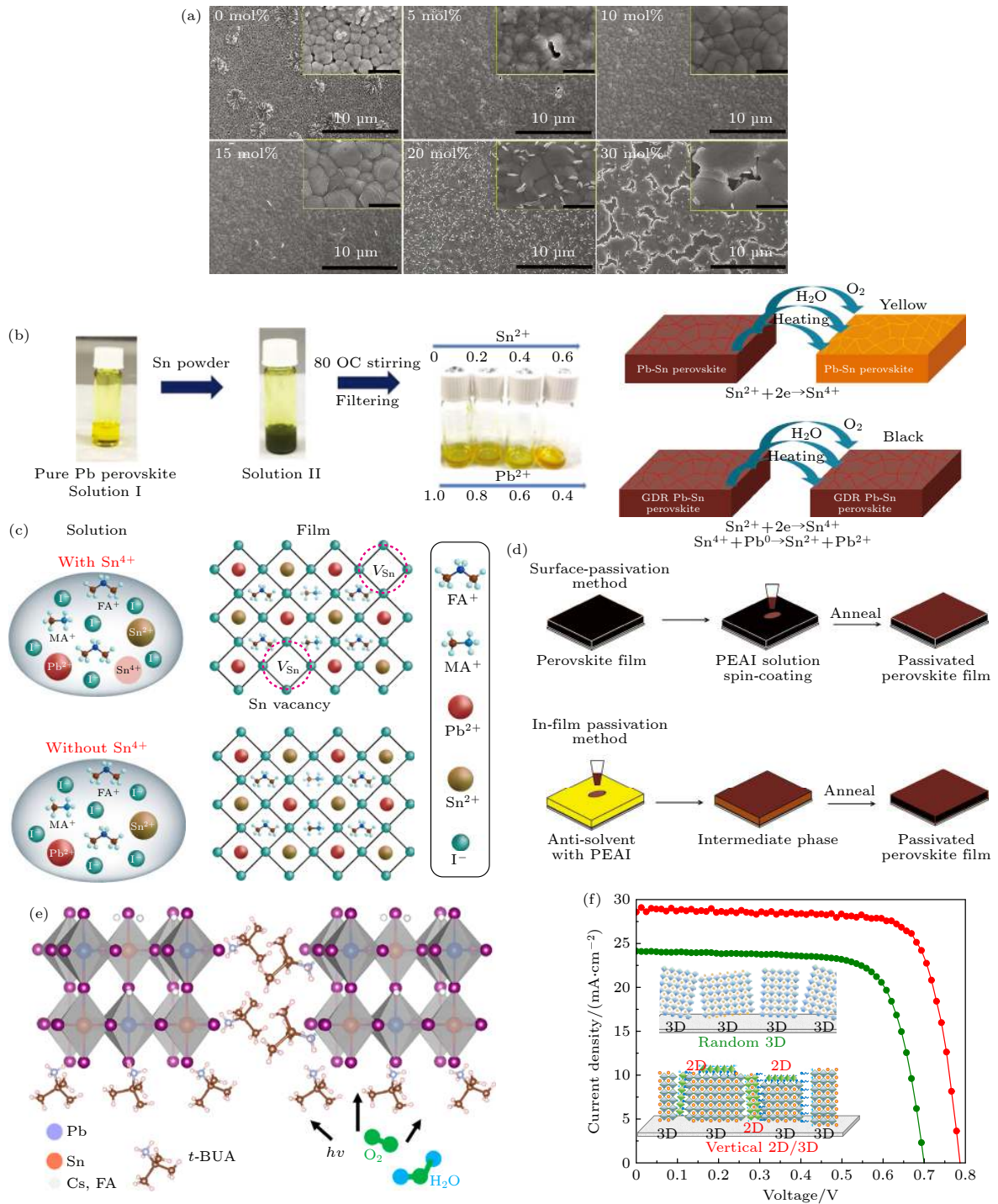


图 4 (a) 不同 SnF<sub>2</sub> 添加量的钙钛矿薄膜扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 扫描图 [34]; (b) Zhu 等 [39] 利用伽伐尼置换反应 (GDR) 制备 MAPb<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>I<sub>3</sub> 钙钛矿溶液的照片和示意图以及薄膜老化过程机制示意图; (c) 由于前驱体溶液中存在 Sn<sup>4+</sup> 而在 Sn-Pb 钙钛矿中形成锡空位的示意图 [18]; (d) Wei 等 [42] 利用 PEAI 实现 Sn-Pb 钙钛矿表面钝化或膜内钝化的处理方法示意图; (e) Ramirez 等 [43] 引入叔丁胺离子  $n = 4$  和  $n = 5$  的 Sn-Pb 钙钛矿晶格示意图; (f) Li 等 [44] 引入 4-氟苯乙基碘化铵 (FPEAI) 使 (MAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.75</sub>(FASnI<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub> 晶粒高度垂直排列的示意图及未使用与使用 (FPEAI) 的器件  $J-V$  曲线

Fig. 4. (a) SEM images of perovskite films with different SnF<sub>2</sub> additions [34]; (b) photos and schematic diagrams of preparing MAPb<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>I<sub>3</sub> precursor solution using GDR and the schematic diagram of film aging process [39]; (c) the schematic diagram of tin vacancies formation in Sn-Pb perovskite due to the presence of Sn<sup>4+</sup> in the precursor solution [18]; (d) Wei et al. [42] used PEAI to achieve surface passivation or in-film passivation of Sn-Pb perovskite; (e) the schematic diagram of Sn-Pb perovskite lattice with  $n = 4$  and  $n = 5$  introduced by Ramirez et al. [43]; (f) Li et al. [44] introduced FPEAI to vertically arrange the (MAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.75</sub>(FASnI<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub> grain height and the  $J-V$  curve of unused and used FPEAI devices.



(FPEAI), 如图 4(f) 所示, 得到带隙为 1.33 eV 的混合 2D/3D Sn-Pb 钙钛矿太阳电池, 电流密度高达 28.42 mA/cm<sup>2</sup>, PCE 达 17.51%. 顶层的 2D 钙钛矿 ( $1 \leq n \leq 4$ ) 能有效地抑制 3D 钙钛矿的相分离以及 Sn<sup>2+</sup> 的氧化, 从而减少了非辐射复合, 电池的开路电压提升了 80 mV.

## 2.2 提高薄膜结晶质量

Sn-Pb 钙钛矿薄膜形貌和质量对器件的性能具有很重要的影响. 较差的表面覆盖率和多的孔洞密度会引起严重的载流子复合损失和大的漏电流. 相比于铅基钙钛矿, Sn-Pb 钙钛矿薄膜质量的控制难度更大. Wang 等 [24] 通过原位表征技术探究了不同 Sn-Pb 比例对两步沉积的钙钛矿薄膜成膜速率及形貌的影响并结合对未退火的薄膜的 SEM 和 XRD 表征证实, 铅基前体薄膜在热退火之前形成了小尺寸的纳米晶体, 而纯锡基前体薄膜表现为更高的结晶度并在表面形成微米级的晶粒, 这表明有机组分 FAI/MAI 对 SnI<sub>2</sub> 的更大亲和力促进了室温下含锡钙钛矿的晶体生长, 从而使钙钛矿膜相比于铅基成膜迅速且晶粒尺寸增大, 如图 5(a) 所示. 但这样的快速生长也会限制晶粒取向的自由度并抑制了在热退火过程中晶粒的重新取向, 从而导致晶粒生长方向随机, 阻碍了载流子有效传输. 基于以上 Sn-Pb 钙钛矿薄膜结晶生长特点, 目前提出能够起到调节 Sn-Pb 钙钛矿薄膜结晶质量的方法主要分为四类: 1) 调控组分; 2) 改善薄膜制备方法; 3) 溶剂工程; 4) 掺杂含有功能基团的添加剂.

### 2.2.1 调控组分

Sn-Pb 钙钛矿的晶体结构类似于铅基钙钛矿 AMX<sub>3</sub> 的晶体结构. M 位为不同比例的 Sn<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 占据, X 位通常为卤素离子 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 或 I<sup>-</sup>. A 位离子位于立方晶胞的体心, M 位离子位于立方晶胞的顶角, 被 6 个 X 位离子包围形成 [MX<sub>6</sub>] 立方八面体 [45]. 钙钛矿结构的稳定性可以使用 Goldschmidt 容差因子 ( $t$ ) 来评估, 公式如下 [46]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}r_B + r_X}, \quad (3)$$

其中  $r_A$ ,  $r_M$  和  $r_X$  分别是 A, M 和 X 位置的离子半径. Bartel 等 [47] 的研究表明, 稳定钙钛矿结构的最佳界线在 0.825 和 1.059 之间. 通过将公差因子  $t$  调整为接近 1, 晶格畸变得到有效抑制并获得更

稳定的晶体结构. 因此通过组分工程可以有效控制钙钛矿晶体紊乱, 提高钙钛矿薄膜结晶质量, 有利于钙钛矿材料及器件的稳定性.

目前, 在 A 位主要采取的离子组合有 FA, MA, Cs, FA+MA, FA+Cs, FA+MA+Cs. FA<sup>+</sup> 离子尺寸大于 MA<sup>+</sup>, 因此 FASnI<sub>3</sub> 中 Sn-5s 和 I-5p 之间的反键耦合明显弱于 MASnI<sub>3</sub>, 导致 FASnI<sub>3</sub> 中锡空位的形成能更高, 即 FA<sup>+</sup> 掺入可以抑制由氧气诱导的钙钛矿降解 [48]. 但 FA<sup>+</sup> 的引入会对结晶度产生不利影响, 并且与 MA<sup>+</sup> 相比 H<sub>2</sub>O 和 FA<sup>+</sup> 之间的氢键更强, 从而加剧由水分诱导的钙钛矿降解 [49]. 因此, 需要调控 FA<sup>+</sup> 及 MA<sup>+</sup> 离子比例以平衡由氧气和水分诱导的钙钛矿降解, 使材料及器件稳定性达到最优. 为了在保持器件高性能的同时改进器件稳定性, Yang 等 [49] 将不同量的 FA<sup>+</sup> 引入 MAPb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub> 形成 MA<sub>1-y</sub>FA<sub>y</sub>Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub> 钙钛矿. 最终带隙为 1.33 eV 的 MA<sub>0.5</sub>FA<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub> 的钙钛矿太阳电池获得 14.19% 的稳态 PCE, 并在室温和相对湿度为 30%—40% 下储存 12 d 后, 仍可保留其初始 PCE 的 80%, 在惰性气氛中储存 30 d 可以保留其初始 PCE 的 94%, 如图 5(b) 所示.

少量 Cs<sup>+</sup> 取代 FA<sup>+</sup>, 可提高材料热稳定性以及在空气中的稳定性, 这是由于引入少量 Cs<sup>+</sup> 后将引起钙钛矿立方八面体体积收缩, 从而使得 FA<sup>+</sup> 和 I<sup>-</sup> 之间的结合力增强. 另外还发现 Cs<sup>+</sup> 的引入可以减少材料内部缺陷, 抑制载流子复合, 显著增加器件的开路电压及填充因子 [50]. Prasanna 等 [51] 在 A 位使用 FA<sup>+</sup> 和 Cs<sup>+</sup>, 显示比挥发性更强的 MA<sup>+</sup> 具有更好的热稳定性和光稳定性, 基于 FA<sub>0.75</sub>Cs<sub>0.25</sub>Sn<sub>0.4</sub>Pb<sub>0.6</sub>I<sub>3</sub> 的无空穴传输层 (HTL-free) 器件获得 16.4% 的 PCE. 且在 85 °C 的黑暗环境中未封装器件 1000 h 以及湿热测试 (85 °C, 相对湿度为 85%) 1000 h 下仍保持其初始 PCE 的 95%, 在最大功率点附近和 1 个太阳光照射下运行 1000 h 以上可以保持全部初始效率. 采用 Cs, MA, FA 组成的三阳离子结构的钙钛矿材料, 不仅可提升钙钛矿的晶相纯度, 改善其在光照及湿度环境下的稳定性, 还可以提升 PCE 及器件可重复性. Han 等 [52] 基于 Cs<sub>0.1</sub>MA<sub>0.2</sub>FA<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>I<sub>3</sub> 的钙钛矿组分制备了以 glass/ITO/NiO<sub>x</sub>/perovskite/C<sub>60</sub>/BCP/Cu 为结构的器件, PCE 达 17.6%.

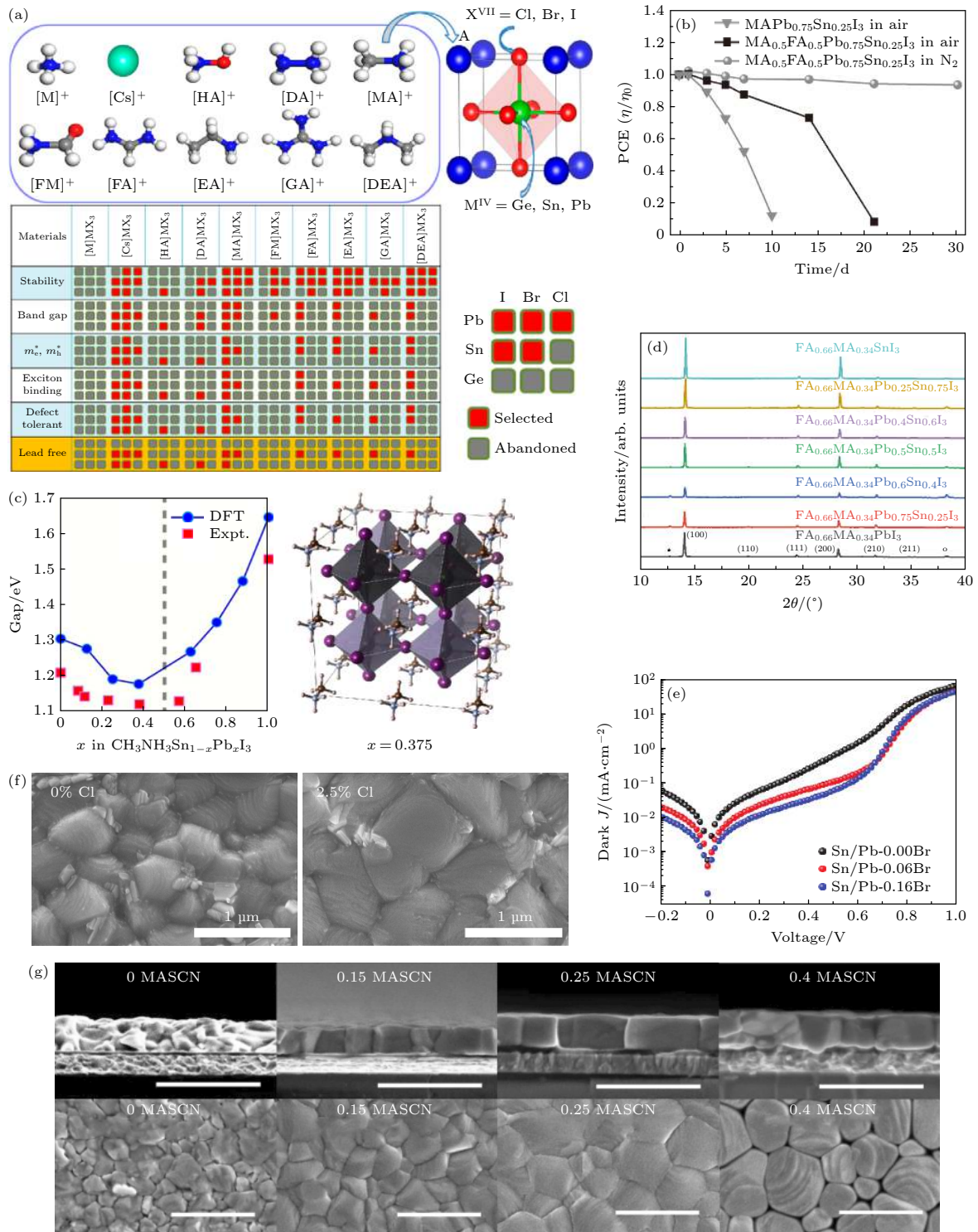


图 5 (a) AMX<sub>3</sub> 型钙钛矿材料常用元素组分及不同组分材料性质<sup>[45]</sup>; (b) FA<sup>+</sup>掺入对 MA<sub>1-y</sub>FA<sub>y</sub>Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub> 钙钛矿器件稳定性的影响<sup>[49]</sup>; (c) 由计算和实验所得的 MASn<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>I<sub>3</sub> 带隙随  $x$  的变化<sup>[6]</sup>; (d) 不同 Sn-Pb 比例的 FA<sub>0.66</sub>MA<sub>0.34</sub>Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> 钙钛矿的 XRD 图谱<sup>[24]</sup>; (e) Br 含量分别为 0, 6% 和 16% 的 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的暗态  $J-V$  曲线<sup>[53]</sup>; (f) 未掺入 Cl 和掺入 2.5% Cl 对钙钛矿薄膜的 SEM 扫描图<sup>[30]</sup>; (g) 掺入不同比例 (0, 15%, 25%, 40%) MASNCN 对薄膜钙钛矿薄膜的 SEM 顶部扫描图及横截面扫描图<sup>[54]</sup>

Fig. 5. (a) The commonly used element compositions and their properties of AMX<sub>3</sub><sup>[45]</sup>; (b) FA<sup>+</sup>-doping effects to the stability of MA<sub>1-y</sub>FA<sub>y</sub>Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub> perovskite devices<sup>[49]</sup>; (c) the band gap variation with  $x$  changes of MASn<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>I<sub>3</sub> obtained from calculations and experiments<sup>[6]</sup>; (d) XRD patterns of FA<sub>0.66</sub>MA<sub>0.34</sub>Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> perovskites with different Sn-Pb ratios<sup>[24]</sup>; (e) dark  $J-V$  curves of Sn-Pb perovskite solar cells with Br concentrations of 0, 6% and 16% respectively<sup>[53]</sup>; (f) SEM images of perovskite films without Cl and with 2.5% Cl<sup>[30]</sup>; (g) the top and cross-section SEM images of perovskite films mixed with 0, 15%, 25%, 40% of MASNCN<sup>[54]</sup>.



对于 M 位的调节, 在 Sn-Pb 钙钛矿中显得尤为重要. 锡铅比例对晶体结构、成膜速率、薄膜形貌都有显著的影响, 从而影响器件性能. 随着 Sn 占金属比例越来越大, 带隙变窄, 也会伴随着带隙弯曲的现象. 所谓带隙弯曲, 即带隙不再遵循 Vegard 定律, 带隙最低值一般出现在 Sn 含量 50%—60% 的情况下<sup>[7]</sup>, 如图 5(c) 所示, 这很可能源于自旋轨道耦合 (SOC) 和晶格畸变之间的竞争作用<sup>[6]</sup>, 但 Ogomi 等<sup>[5]</sup> 和 Hao 等<sup>[8]</sup> 认为是导带及价带位置变化导致的结果. 最近, Klug 等<sup>[9]</sup> 基于  $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{I}_3$  钙钛矿将 0.001% 到 70% 的 Sn 替代 Pb, 发现 Sn 含量为 0.5%—20.0% 范围内非辐射损失显著增加. 伴随着带隙的迅速变化, 当仅 1% 的 Pb 含量被 Sn 替代时, 光电导率、光致发光寿命和量子效率至少降低了一个数量级, 这表明低浓度的 Sn 掺入会导致由晶体学紊乱引起的电子缺陷, 从而引起非辐射复合损失, 器件性能严重衰减. 通过优化具有 30% 和 50% Sn 组成的单结太阳能电池, 分别得到了带隙为 1.33 eV 稳态 PCE 为 17.6% 及带隙 1.30 eV 稳态 PCE 为 18.1% 的窄带隙器件, 可作为底部吸收层用在全钙钛矿叠层电池中. Wang 等<sup>[24]</sup> 结合原位表征技术揭示了两步沉积的 Sn-Pb 钙钛矿薄膜结晶的时间演变过程, 发现在较高的 Sn 含量下, 钙钛矿相的转化加速, 在有机盐溶液滴加后热退火处理前可直接转变为锡基钙钛矿; 但对于仅含铅的组分, 钙钛矿相的转变会相当缓慢. 因此富锡的钙钛矿薄膜结晶度要高于富铅钙钛矿, 如图 5(d) 所示, 这与其在室温下形成大晶粒的现象相符.

A 位和 M 位离子也可以同时调控, Liao 等<sup>[26]</sup> 先分别配制  $\text{FASnI}_3$  和  $\text{MAPbI}_3$  的前驱体溶液, 再调控不同比例来制备  $(\text{FASnI}_3)_{1-x}(\text{MAPbI}_3)_x$  钙钛矿薄膜, 最终得到带隙为 1.2 eV 的高效  $(\text{FASnI}_3)_{0.6}(\text{MAPbI}_3)_{0.4}$  太阳能电池, PCE 达 15.08%.

在多阳离子体系中掺杂卤素离子对 X 位调控, 可进一步改善器件性能. 目前已提出在前驱体溶液中引入卤素离子, 有效增加平均晶粒尺寸, 减少晶界密度. Li 等<sup>[53]</sup> 掺入溴 (Br) 可以有效钝化晶界, 他们发现晶界处的电荷重组是限制窄带隙 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池性能的关键因素. 通过优化 Br 浓度, 并使用一步反溶剂法结合两步退火制备出带隙为 1.272 eV 的  $(\text{FASnI}_3)_{0.6}(\text{MAPbI}_3)_{0.34}(\text{MAPbBr}_3)_{0.06}$  钙钛矿太阳能电池, 电池暗电流密度降低 2—3 个

数量级, 如图 5(e) 所示, 其开路电压损耗低至 0.384 V, 填充因子高至 75%, 最佳 PCE 大于 19%. Zhao 等<sup>[30]</sup> 通过引入氯 (Cl) 来增大晶粒并减少带隙 1.25 eV 的 Sn-Pb 钙钛矿吸收层中的电子无序, 如图 5(f) 所示, 最终得到具有 18.1% 的最佳 PCE, 在两端全钙钛矿叠层太阳能电池中达到 21% 的 PCE 及 20.7% 的稳态 PCE.

类卤素如硫氰酸盐也通常用于与  $\text{SnI}_2$  前驱体形成稳定的中间络合物来延迟 Sn-Pb 钙钛矿的结晶. 2016 年, Liao 等<sup>[26]</sup> 使用硫氰酸铅 ( $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ) 作为添加剂加入  $(\text{FASnI}_3)_{0.6}(\text{MAPbI}_3)_{0.4}$  中, 较大的晶粒可减少晶界散射, 延长载流子寿命, 并改善晶体质量. 最终带隙约 1.2 eV 的窄带隙 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的最佳认证 PCE 为 17.01%. 之后 Lian 等<sup>[54]</sup> 还使用硫氰酸甲铵 ( $\text{MASCN}$ ) 作为双功能添加剂沉积了高质量的  $\text{FAPb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{I}_3$  钙钛矿薄膜.  $\text{MASCN}$  可以调钙钛矿薄膜的形态, 如图 5(g) 所示, 而且通过  $\text{SCN}^-$  和  $\text{Sn}^{2+}$  之间的强配位作用延迟前驱体溶液中  $\text{Sn}^{2+}$  的氧化. 最终基于  $\text{FAPb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{I}_3$  的 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池在添加 25%  $\text{MASCN}$  的情况下获得 79% 的高填充因子和 16.26% 的最佳 PCE. 2019 年, Tong 等<sup>[55]</sup> 向约 1.25 eV 带隙的  $(\text{FASnI}_3)_{0.6}(\text{MAPbI}_3)_{0.4}$  钙钛矿中添加硫氰酸胍 ( $\text{GuaSCN}$ ), 发现其可以在晶界处形成二维 (2D) 结构, 通过其更宽的带隙钝化晶界和表面, 改善钙钛矿的电子性能; 并且能够阻止晶粒中的锡扩散以及抑制过量的锡空位的形成; 同时还可以减少氧通过表面和晶界扩散到晶粒中, 以抑制  $\text{Sn}^{2+}$  的进一步氧化. 最终使薄膜中缺陷密度降低, 载流子寿命超过 1  $\mu\text{m}$ , 扩散长度为 2.5  $\mu\text{m}$ , 从而获得 20.5% 的最佳 PCE; 与宽带隙钙钛矿太阳能电池结合使用时, 获得 PCE 为 25% 的高效四端和 23.1% 的两端全钙钛矿叠层电池.

## 2.2.2 改善薄膜制备方法

Sn-Pb 钙钛矿薄膜制备方法的改善也可有效提高薄膜结晶质量. 传统的一步反溶剂法通常以 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砜 (DMSO) 作为溶剂, 在溶液旋涂时滴加氯苯 (Ph-Cl)、甲苯 (Ph-Me) 或二乙醚 (DE) 之类的反溶剂. 反溶剂会迅速从湿膜中除去前驱体溶剂并引发多晶钙钛矿薄膜的快速成核和晶体生长, 正因为如此, 使用一步反溶剂法很容易产生仅几百纳米的小晶粒钙钛矿<sup>[22,56]</sup>. 这些小晶粒伴随着大量晶界的形成, 而晶

界被认为是电荷载流子非辐射复合中心, 所以晶界密度的增加会使非辐射复合损耗严重, 显著降低器件开路电压, 影响器件光伏性能 [53]. 最近, Wei 等 [42] 提出在反溶剂中直接引入苯乙铵 (PEAI) 配体, 这种大的有机阳离子可以在表面形成超薄的 2D 钝化层, 可实现钙钛矿膜表面和晶界的缺陷钝化. 这种膜内钝化方法还改善了器件的工作稳定性, 同时还避免了过多层状钙钛矿的形成以阻碍电荷的传输. 最终基于  $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.2}\text{FA}_{0.7}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$  组分钙钛矿的器件填充因子为 79%, 认证 PCE 高达 18.95%.

两步沉积法也可用于制备 Sn-Pb 钙钛矿薄膜. 通常需先使用 DMF 或 DMSO 溶剂溶解  $\text{SnI}_2$  和  $\text{PbI}_2$ , 然后将前驱体溶液旋涂在具有空穴传输层的衬底上. 再将含有碘甲烷 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ , MAI) 或其他有机盐的异丙醇 (IPA) 溶液滴在中间体薄膜上使有机盐和无机膜之间反应得到钙钛矿相. 有研究表明, 由于  $\text{SnI}_2$  在 IPA 中的高溶解度 [57,58] 并且  $\text{SnI}_2$  与有机盐的快速反应 [25], 导致两步顺序沉积很少应用在 Sn-Pb 钙钛矿薄膜的制备中. 但这并不表示两步顺序沉积法不可应用于制备 Sn-Pb 钙钛矿薄膜. 早在 2016 年, Zhu 等 [59] 使用两步顺序

沉积结合 DMSO 溶剂蒸气处理的方式, 得到晶粒尺寸大且光滑的高质量薄膜, 如图 6(a) 所示, 最终基于  $\text{MASn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{I}_3$  的 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池获得了最高 10.25% 的 PCE. 2019 年, Lian 等 [54] 通过两步顺序沉积制备 FA 基 Sn-Pb 钙钛矿薄膜, 获得 16.26% 的 PCE, 也是目前基于 FA 基的 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的最高 PCE. 最近, Wang 等 [24] 使用顺序沉积法制备窄带隙 1.23 eV 的  $\text{FA}_{0.66}\text{MA}_{0.34}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$  钙钛矿太阳能电池, 并结合原位吸收光谱表征手段, 如图 6(b) 所示, 最终获得稳态 PCE 为 16.1% 的钙钛矿太阳能电池. 能够通过两步顺序沉积方法得到这些高质量结晶的锡铅钙钛矿薄膜, 主要是由于 DMSO 与前驱体溶液中的  $\text{SnI}_2$  和  $\text{PbI}_2$  有较强的配位作用, 导致中间体薄膜以非晶态的形式存在 [23], 这不仅有利于后续有机盐与之反应, 还可以有效调控成膜动力学, 从而制备平滑且致密的钙钛矿薄膜.

除传统的溶液法, 真空辅助法和蒸发法也可以用于 Sn-Pb 钙钛矿薄膜的制备. 真空辅助方法可以去除新鲜沉积的钙钛矿湿膜中多余的溶剂来得到中间相, 从而对成膜结晶动力学起到有效调控作用. 目前真空辅助可结合溶液旋涂法、刮涂法等.

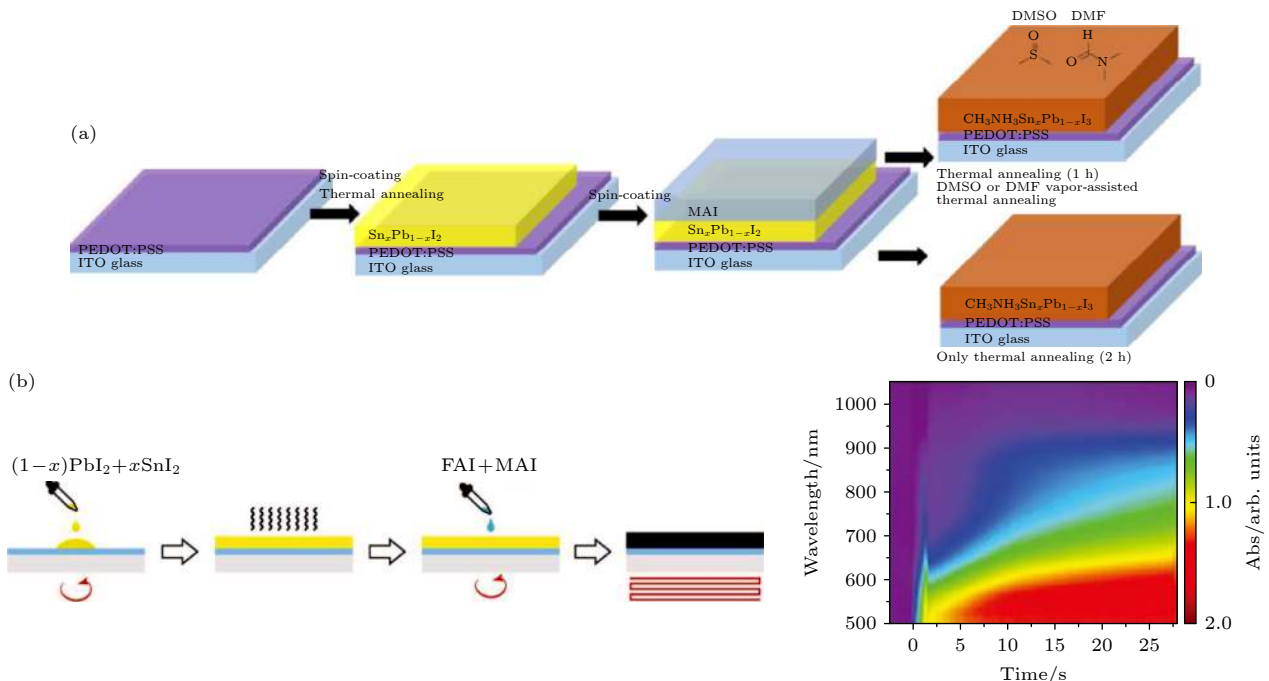


图 6 (a) 两步顺序沉积结合 DMSO 溶剂蒸气处理的方式制备  $\text{MASn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{I}_3$  的过程示意图 [59]; (b) 两步顺序沉积  $\text{FA}_{0.66}\text{MA}_{0.34}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$  的过程示意及原位吸收光谱图 [24]

Fig. 6. (a) The schematic diagram of the two-step sequential depositions combined with DMSO solvent vapor treatment method to prepare  $\text{MASn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{I}_3$  perovskite films [59]; (b) the schematic diagram of the two-step sequential deposition process of  $\text{FA}_{0.66}\text{MA}_{0.34}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$  and *in-situ* absorption spectra [24].

2018年, Liu等<sup>[60]</sup>将真空辅助热退火结合一步溶液法,为制备高覆盖率和高结晶度的 $\text{MASn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_{3-x}\text{Cl}_{3-x}$ 窄带隙钙钛矿薄膜提供了一种简单的方法,所得器件PCE超过12%。通过观察在真空和氮气环境下退火所得的薄膜形貌,可以表明该方法还可以加速甲基氯化铵(MACl)的升华从而降低钙钛矿薄膜中的陷阱密度,如图7(a)和(b)所示。Nejand等<sup>[61]</sup>研究发现真空辅助生长(vacuum-assisted growth, VAGC)方法可显著延长电荷载流子寿命,薄膜呈现出大的柱状晶粒,几乎没有垂直于薄膜表面的晶界,如图7(c)所示,有利于载流子的有效传输。基于 $\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.2}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$ 的钙钛矿太阳能电池的PCE达到18.2%,作为窄带隙底电池应用于四端全钙钛矿叠层太阳能电池PCE高达23%。最近, Li等<sup>[44]</sup>首次报道了基于真空辅助刮涂法制备高质量Sn-Pb钙钛矿薄膜,获得混合2D/3D Sn-Pb钙钛矿太阳能电池PCE可达17.50%。相比于传统的高

温刮涂法,该方法增加真空预结晶过程,使前体膜沉积过程与随后的退火过程分离,延缓原本快速的晶体成核与生长过程,为未来Sn-Pb钙钛矿太阳能电池大面积的制备提供思路。

蒸发法可以有效避免在钙钛矿层沉积过程中对其他器件层的损坏,且相比于传统溶液法更容易得到均匀致密的高质量薄膜。但目前应用于制备Sn-Pb钙钛矿薄膜的研究较少。2019年, Ball等<sup>[62]</sup>提出了一种双源共蒸发法制备窄带隙 $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{I}_3$ 钙钛矿薄膜的方法。他们使用由Cs, Pb和Sn金属卤化物熔融形成的混合物作为阳离子的单坩埚源,然后与碘甲脒(FAI)共蒸发,如图7(d)所示,获得PCE为10%的器件性能。

### 2.2.3 溶剂工程

正如前述, DMSO与前驱体溶液中的 $\text{SnI}_2$ 和 $\text{PbI}_2$ 有较强的配位作用,因此在2017年, Zhu等<sup>[56]</sup>

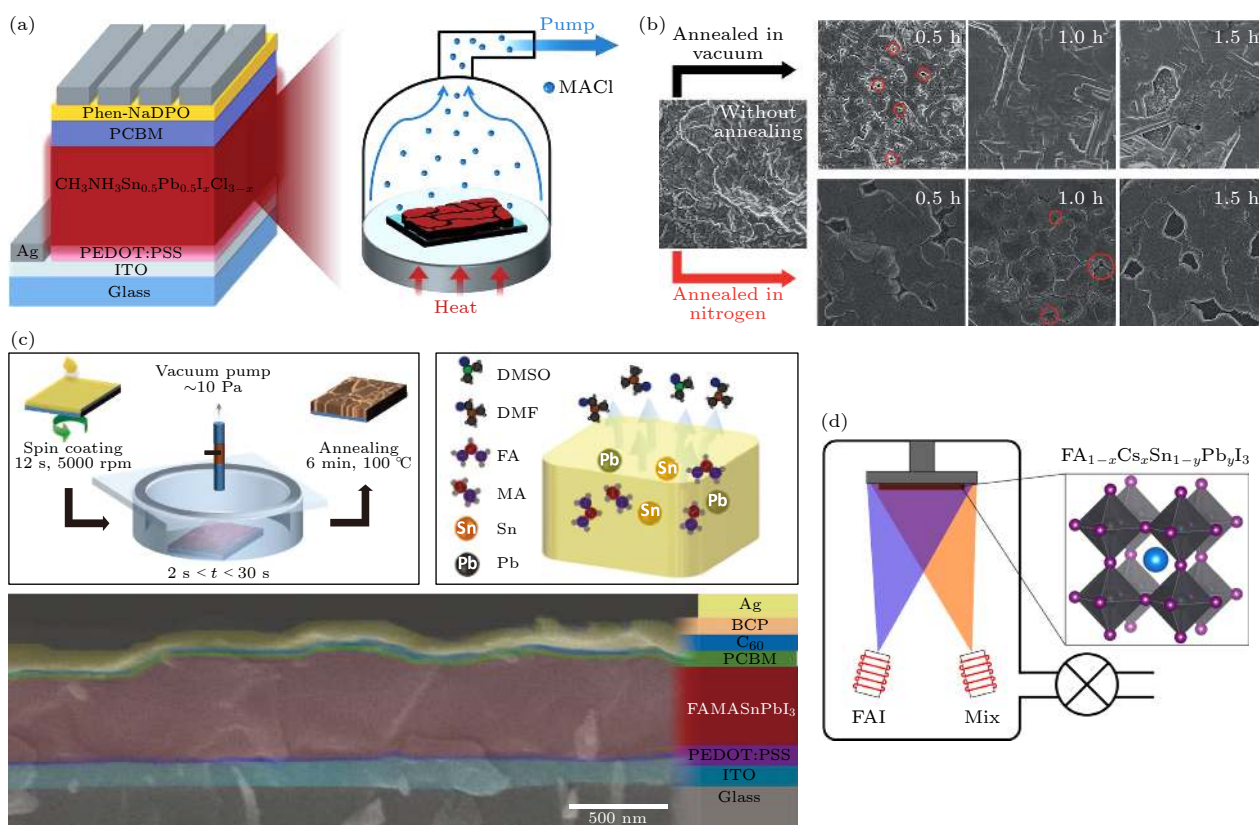


图7 (a) 真空辅助热退火结合一步溶液法制备的器件结构及原理示意图<sup>[60]</sup>; (b) 使用/不使用真空辅助热退火所制备的薄膜形貌顶部SEM图<sup>[60]</sup>; (c) 真空辅助生长(VAGC)方法的原理示意图及横截面SEM图像<sup>[61]</sup>; (d) 双源共蒸发法制备 $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{I}_3$ 钙钛矿薄膜过程示意图及晶体结构示意图<sup>[62]</sup>

Fig. 7. (a) Device architecture and schematic diagram that combined the vacuum-assisted thermal annealing process and one-step solution method<sup>[60]</sup>; (b) the top SEM images of the film prepared with/without vacuum-assisted thermal annealing<sup>[60]</sup>; (c) the schematic diagram and cross-section SEM image of the film prepared by VAGC method<sup>[61]</sup>; (d) the schematic diagram and crystal structure of  $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{I}_3$  perovskite films prepared by dual-source co-evaporation method<sup>[62]</sup>.



简单地通过调节前驱体溶液中的 DMSO 的量来实现控制  $\text{MASn}_{0.25}\text{Pb}_{0.75}\text{I}_3$  钙钛矿薄膜的结晶. 他们发现减少混合溶剂中 DMSO 的量会使钙钛矿相形成的更快, 这是由于 DMF 的键合力较弱且挥发性更大, 因此一定量的 DMSO 可利于  $\text{MASn}_{0.25}\text{Pb}_{0.75}\text{I}_3$  钙钛矿薄膜表现出显著的 (110) 择优取向, 质构系数提高了 2.6 倍. 同时发现 DMSO 的引入避免了在长期储存的前驱体中观察到的胶体凝结的形成, 如图 8(a) 所示, 并改善了钙钛矿薄膜中锡/铅的不均匀分布. 但过量的 DMSO 将  $\text{PbI}_2$  和  $\text{SnI}_2$  胶簇溶解成较小的尺寸, 从而降低钙钛矿的结晶度<sup>[63]</sup>. 最终通过优化溶剂比例及器件工艺, 实现无迟滞的  $\text{MASn}_{0.25}\text{Pb}_{0.75}\text{I}_3$  钙钛矿获得 15.2% 的 PCE. Liu 等<sup>[64]</sup> 发现  $\text{PbI}_2/\text{SnI}_2$  可以通过 DMSO 溶剂插入, 从而形成  $\text{PbI}_2/(\text{SnI}_2) \cdot (\text{DMSO})_x$  络合物. 在络合过程中 DMSO 溶剂有利于无定形镜状膜的形成, 同时当  $\text{PbI}_2/\text{SnI}_2$  与 DMSO 络合时, 由于  $\text{SnI}_2$  其较

高的活化能, 因此可控制络合过程. 之后由于 MAI 与  $\text{PbI}_2/\text{SnI}_2$  的更高亲和能, 将与 DMSO 交换从而形成具有高密度和完全覆盖率的  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  薄膜, 如图 8(b) 所示. 通过不同的  $x$  值可调节带隙从而可以实现高效的 Sn-Pb 钙钛矿太阳电池, 最大 PCE 为 14.12%. 之后他们基于此项工作, 又向  $\text{MAPb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{I}_3$  钙钛矿前驱体溶液中掺杂少量的  $\text{C}_{60}$  来制备 Sn-Pb 钙钛矿薄膜<sup>[65]</sup>.  $\text{C}_{60}$  和 DMSO 分子之间存在的结合能会调节钙钛矿的结晶过程, 这会导致钙钛矿薄膜针孔减少并且  $\text{C}_{60}$  在晶界处均匀分布, 如图 8(c) 所示, 增加了本体和表面载流子复合寿命, 并降低了电荷陷阱态密度, 电池显示出更高的 PCE、更小的迟滞效应和更好的长期稳定性. 因此, 不同组分的锡铅钙钛矿材料在制备过程中所选用的溶剂也不同, 需要根据有机盐及金属碘化物的具体情况以调控 DMF 与 DMSO 的比例, 使 DMSO 发挥适度的键合能力, 有效调控锡铅钙

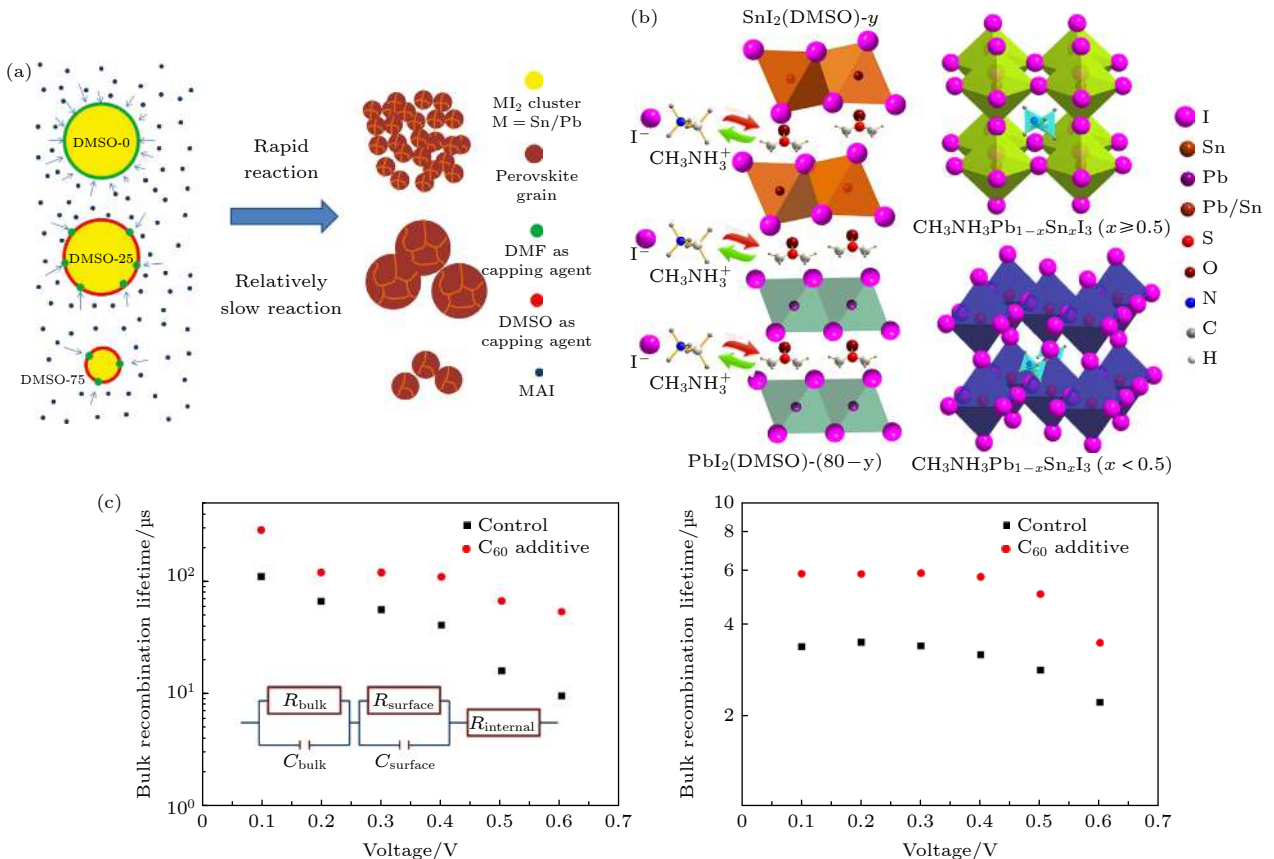


图 8 (a) 不同 DMSO/DMF 溶剂比的 Sn-Pb 钙钛矿反应机理示意图<sup>[66]</sup>; (b)  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 薄膜的形成机理以及相应的晶体结构示意图<sup>[64]</sup>; (c) 在不同偏置电压下未掺杂及掺杂  $\text{C}_{60}$  的  $\text{MAPb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{I}_3$  钙钛矿器件的本体复合寿命和表面复合寿命<sup>[65]</sup>  
 Fig. 8. (a) The mechanism diagram of Sn-Pb perovskite reactions with different DMSO/DMF solvent ratio<sup>[66]</sup>; (b) the formation mechanisms of  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) film and corresponding crystal structures<sup>[64]</sup>; (c) bulk recombination life and surface recombination life of  $\text{MAPb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{I}_3$  perovskite devices with or without  $\text{C}_{60}$ -doped under different amplitude voltages<sup>[65]</sup>.

钛矿薄膜的生长; 另外, 还可以在前驱体溶液中添加富勒烯类化合物, 不仅调节结晶, 还能够对晶界起到钝化作用.

### 2.2.4 掺杂含有功能基团的添加剂

还有一些添加剂, 由于含有一些特殊的功能基团, 如含有羟基 ( $-\text{OH}$ )、氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 等可形成氢键的化合物或 (及) 含有羰基 ( $-\text{C}=\text{O}$ )、氰基 ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ )、卤素离子等具有非键合电子的路易斯碱, 也可以对 Sn-Pb 钙钛矿的结晶过程进行调控, 从而有效改善钙钛矿结晶质量. Zhou 等<sup>[66]</sup> 将溴化胍 (GABr) 引入钙钛矿膜中, 如图 9(a) 所示, 用胍离子 ( $\text{CH}_6\text{N}_3^+$ ) 部分取代  $\text{FA}^+$  和  $\text{MA}^+$ , 更多氨基所产生的更强的氢键相互作用可钝化晶界并抑制空位缺陷的形成, 另外  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  中三个均匀分布的氨基使得其具有零偶极矩的特性, 这被证明有利于消除 Sn-Pb 钙钛矿电池中的迟滞现象. 同时  $\text{Br}^-$  的

引入通常会增加带隙, 还可以改善结晶度和增大晶粒尺寸、减少无序性和钝化缺陷, 促进电荷提取和提高环境稳定性. 最终在 1.35 eV 带隙的  $\text{FA}_{0.7}\text{MA}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{I}_3$  钙钛矿太阳能电池中实现了 20.63% 的最佳 PCE 和 19.8% 的认证 PCE, 开路电压损耗仅为 0.33 V. 最终在钙钛矿薄膜优化厚度为 1000 nm 的情况下, 单结窄带隙钙钛矿太阳能电池和钙钛矿/钙钛矿叠层电池分别实现了 20.2% 和 22.7% 的稳态 PCE, 如图 9(b) 所示. 最近, Hu 等<sup>[67]</sup> 提出在纯无机 Sn-Pb 钙钛矿  $\text{CsPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{I}_3$  薄膜的上表面旋涂有机盐 (氨基甲基) 哌啶二碘化物 ( $4\text{AMP}$ ) $\text{I}_2$ . 大的有机阳离子 ( $4\text{AMP}$ ) $^{2+}$  不仅钝化表面缺陷, 而且形成疏水性包封层以防止钙钛矿薄膜受潮. 同时他们发现  $-\text{NH}_3^+$  和  $=\text{NH}_2^+$  官能团的组合可能是关键, 因为用哌嗪 (带有两个  $=\text{NH}_2^+$  基团) 碘化物或苯乙铵 (仅含  $-\text{NH}_3^+$ ) 碘化物代替 ( $4\text{AMP}$ ) $\text{I}_2$  均会导致致低的 PCE, 如图 9(c) 所示. 最终实现带隙为 1.38 eV

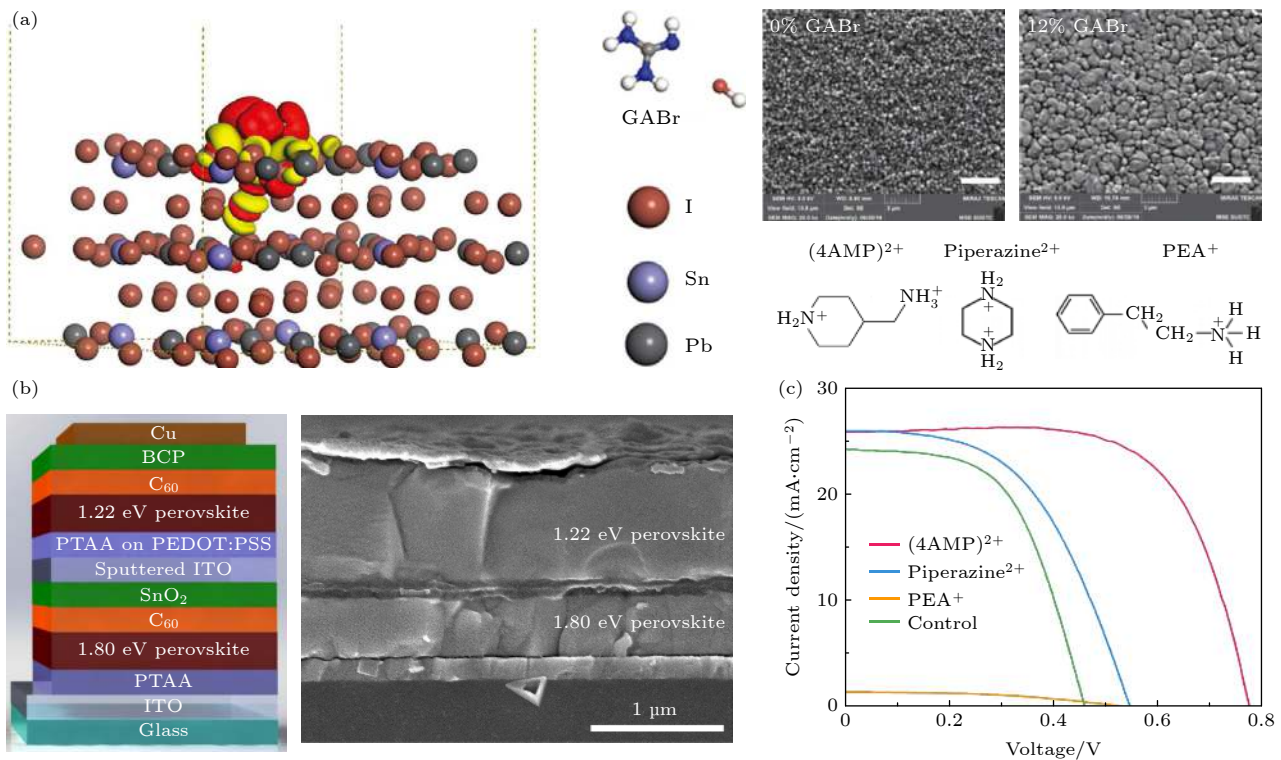


图 9 (a) 含 GABr 的  $\text{FA}_{0.7}\text{MA}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{I}_3$  表面的电荷密度分布图 (等电势为  $0.03 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) 以及未添加与添加 12% 的 GABr 的钙钛矿 SEM 扫描图<sup>[66]</sup>; (b) 添加  $\text{CdI}_2$  的 1.22 eV 窄带隙钙钛矿与 1.80 eV 宽带隙钙钛矿叠层太阳能电池的结构示意图和 SEM 横截面扫描图<sup>[68]</sup>; (c) ( $4\text{AMP}$ ) $^{2+}$ , 哌嗪离子和  $\text{PEA}^+$  阳离子的结构式及用 ( $4\text{AMP}$ ) $\text{I}_2$ , 碘化哌嗪和  $\text{PEAI}$  表面处理的  $\text{CsPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{I}_3$  钙钛矿太阳能电池的  $J-V$  曲线<sup>[67]</sup>

Fig. 9. (a) The charge density distribution on the  $\text{FA}_{0.7}\text{MA}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{I}_3$  surface containing GABr (the isopotential is  $0.03 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) and the SEM images of the perovskite without and with 12% GABr<sup>[66]</sup>; (b) structure diagram and cross-section SEM image of 1.22 eV narrow-bandgap perovskite with  $\text{CdI}_2$  added and 1.80 eV wide-bandgap perovskite tandem solar cell<sup>[68]</sup>; (c) structure of ( $4\text{AMP}$ ) $^{2+}$ , piperazine ion and  $\text{PEA}^+$  and  $J-V$  curves of  $\text{CsPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{I}_3$  perovskite solar cell that absorber film surface treated with ( $4\text{AMP}$ ) $\text{I}_2$ , piperazine iodide and  $\text{PEAI}$ , respectively<sup>[67]</sup>.



的  $\text{CsPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{I}_3$  钙钛矿的器件 PCE 高达 13.37%，并且表现出很好的工作稳定性。另外，引入不同尺寸的离子进入晶格中也可以有效调节钙钛矿晶格结构，减少由晶格紊乱所产生的缺陷位点，提高钙钛矿结晶质量。Yang 等<sup>[68]</sup> 将  $\text{CdI}_2$  添加到  $\text{FA}_{0.5}\text{MA}_{0.45}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$  钙钛矿前驱体溶液中，使离子半径相对较小的  $\text{Cd}^{2+}$  掺入钙钛矿的晶格中。他们发现 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池中的电荷收集效率受到电子扩散长度的限制，而这一策略可有效填补 Sn 空位，从而提高少子的复合寿命和载流子迁移率，电子扩散长度长达  $2.72 \pm 0.15 \mu\text{m}$ 。

### 2.3 选用合适的载流子传输层

Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的开路电压较小，主要原因是由于其开路电压损耗严重，该损耗主要分为三部分：第一部分为钙钛矿吸收层内部，第二部分为钙钛矿和电子传输层界面处，第三部分在钙钛矿和空穴传输层界面处。因此，选用合适的载流子传输层，提高界面能级匹配程度，可有效减少 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池界面处的开路电压损耗，提高器件性能。

电子传输层 (electron transport layer, ETL)。Kapil 等<sup>[69]</sup> 借鉴了铜铟镓硒 (CIGS) 太阳能电池中缓冲层和吸收层之间的导带偏移理论<sup>[70]</sup>，认为 0—0.3 eV 的导带偏移量有助于减少界面处的载流子复合以获得更高的开路电压。因此他们在  $\text{FA}_{0.5}\text{MA}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$  钙钛矿吸收层的顶部引入一层约 25 nm 薄的苯基— $\text{C}_{60}$ —丁酸甲酯 (PCBM)，导带偏移 0.15 eV，如图 10(a) 所示，这种尖峰结构可以改善界面电荷的流动，使界面陷阱以及载流子复合减少，从而提高开路电压至 0.75 V，最佳 PCE 为 17.6%。但是考虑到器件制备的成本问题，Zhou 等<sup>[71]</sup> 开发了新型的 S-乙酰硫代胆碱氯化物分子取代了昂贵的 PCBM，并且能有效钝化钙钛矿中的正负电荷离子缺陷。并且与 PCBM 相比，经 S-乙酰硫代胆碱氯化物分子钝化的器件还具有更好的环境稳定性。除了研发新的电子传输材料及结构，还可以利用界面工程对 Sn-Pb 钙钛矿层及电子传输层之间的界面处理，减少界面陷阱态密度，改善器件光伏性能。Liu 等<sup>[72]</sup> 开发了氟烷基取代的富勒烯 DF- $\text{C}_{60}$ ，利用氟烷基官能团的低表面能，在  $\text{MAPb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$  中形成梯度异质结 (gradient heterojunction, GHJ) 结构，如图 10(b) 所示，可以

起到钝化缺陷的作用，并能够降低膜中 Urbach 能量，减少陷阱密度、双分子复合以及表面/本体复合。此外，DF- $\text{C}_{60}$  还可以增加 Sn-Pb 钙钛矿表面疏水性，提高器件整体稳定性。最终获得高达 0.89 V 的开路电压及 15.61% 的 PCE。

空穴传输层 (hole transport layer, HTL)。PEDOT:PSS 是在目前高效的窄带隙钙钛矿太阳能电池中广泛使用的空穴传输层<sup>[18,73,74]</sup>。但 Prasanna 等<sup>[51]</sup> 的研究工作表明，PEDOT:PSS 与钙钛矿之间存在相互反应，导致热老化后电荷提取严重恶化，限制了钙钛矿太阳能电池的稳定性。因此他们使用 ITO-钙钛矿异质结 (无空穴传输层) 结构制备了完整的  $\text{FA}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{Sn}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{I}_3$  钙钛矿太阳能电池，实现热稳定性并在 85 °C 的条件下老化 1000 h 维持初始性能的 95%。Yang 等<sup>[75]</sup> 基于带隙 1.34 eV 的纯无机  $\text{CsSn}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{I}_3$  钙钛矿吸收层，也分别制备了以 PEDOT:PSS 为空穴传输层和无空穴传输层的完整器件，分别达到 9.41% 和 7.60% 的 PCE，是目前带隙低于 1.40 eV 的无机 PSCs 的最高 PCE。

除了采用无空穴传输层的结构，开发无机空穴传输材料也是替代 PEDOT:PSS 的有效方法。2018 年，Chi 等<sup>[27]</sup> 发现 PEDOT:PSS 可能不是 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的理想空穴传输层主要归因于 PEDOT:PSS 的高度亲水性导致的钙钛矿膜形貌差和/或界面能级对准较差<sup>[76-79]</sup>。对此他们使用 300 °C 高温处理的  $\text{NiO}_x$  代替 PEDOT:PSS，减少表面润湿性以限制膜上成核位点的分布，从而改善钙钛矿结晶质量并增强电荷提取，如图 10(c) 所示。更重要的是，所制备的器件有非常好的热稳定性。最终基于  $\text{FAPb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{I}_3$  的纯 FA 基 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池获得 17.25% 的 PCE。2019 年，Han 等<sup>[52]</sup> 首次报道了低温溶液处理的  $\text{NiO}_x$  膜作为 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的空穴传输层，具有 3.4 nm 的低表面粗糙度及可忽略的寄生吸收，并且该膜的功函数为 4.72 eV，价带能级为 5.17 eV，与  $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.2}\text{FA}_{0.7}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$  钙钛矿有良好的能级对准性。最终实现  $31 \text{ mA cm}^{-2}$  的短路电流密度及 17.6% 的高 PCE (稳态 PCE 为 17.0%)，并且在存储 102 天后仍保留其初始性能的 95%。最近，Yu 等<sup>[80]</sup> 利用低温原子层沉积 (LT-ALD) 方法得到不完全氧化的  $\text{SnO}_{1.76}$  层，具有双极性载流子传输特性，能够得到与使用 PEDOT:PSS 几乎相同的光电流且具有更好的器件稳定性，PCE 达 20.2%。



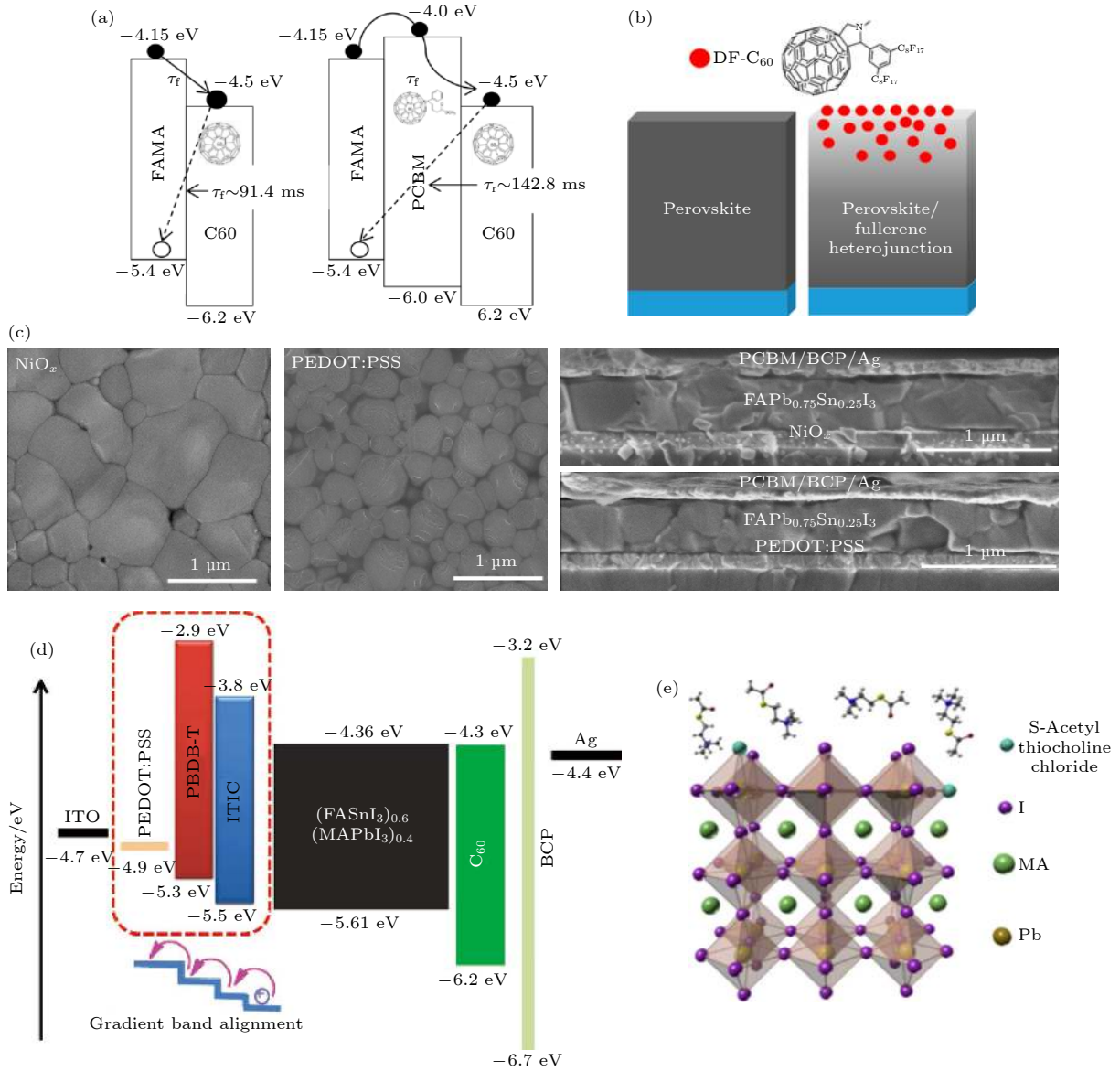


图 10 (a) Kapil 等<sup>[69]</sup>对比传统无 PCBM 层和带 PCBM 层的电荷提取和复合过程示意图,  $\tau_r$  表示从 FAMA 到 C<sub>60</sub> 的载流子注入时间; (b) 添加 DF-C<sub>60</sub> 形成的梯度异质结 (GHJ) 结构示意图<sup>[72]</sup>; (c) 在 NiO<sub>x</sub> 及 PEDOT:PSS 上沉积钙钛矿膜的 SEM 顶部扫描图及截面扫描图<sup>[27]</sup>; (d) 使用 BHJ PBDB-T:ITIC 中间层形成的逐步升高的 HOMO 能级结构示意图<sup>[82]</sup>; (e) S-乙酰硫代胆碱氯化物分子锚定在缺陷部位的示意图, 其中红色、黄色和蓝色符号分别代表 S-乙酰硫代胆碱氯化物分子中的 O 原子、S 原子和 N 原子<sup>[71]</sup>

Fig. 10. (a) The diagram of Kapil et al.<sup>[69]</sup>, compared the traditional charge extraction and recombination process without and with PCBM,  $\tau_r$  represents the carrier injection time from FAMA to C<sub>60</sub>; (b) the schematic diagram of the gradient heterojunction (GHJ) with DF-C<sub>60</sub><sup>[72]</sup>; (c) the top and cross-section SEM images of the perovskite films deposited on NiO<sub>x</sub> and PEDOT:PSS<sup>[27]</sup>; (d) the schematic diagram of the gradually increasing HOMO energy level structure formed by BHJ PBDB-T:ITIC intermediate layer<sup>[82]</sup>; (e) the schematic diagram of the S-acetylthiocholine chloride molecule anchored at the defect sites, where the red, yellow and blue symbols represent the O atom, S atom and N atom in the acetylthiocholine chloride molecule, respectively<sup>[71]</sup>.

对 PEDOT:PSS 的掺杂改性也可以有效改善空穴传输层与钙钛矿界面的能级匹配情况以及钝化界面陷阱态. 2018 年, Tang 等<sup>[81]</sup> 通过用全氟化离子聚合物 PFI 掺杂 PEDOT:PSS, 功函数从 -5.02 eV 调整至 -5.19 eV, 这样可以减少 FA<sub>0.6</sub>MA<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>I<sub>3</sub> 吸收层和空穴传输层之间的能级失配, 从而将开路电压提高 50 mV 以上, 最高达 0.783 V, PCE

提高至 15.85% 且显示出更高的稳定性. Xu 等<sup>[82]</sup> 使用超薄异质结 (bulk heterojunction, BHJ) 有机半导体 PBDB-T:ITIC 作为 PEDOT:PSS 与 (FA-SnI<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub>(MAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.4</sub> 膜的中间层. 该 BHJ PBDB-T:ITIC 中间层具有逐步升高的 HOMO 能级和有效的载流子抽取/传输能力, 如图 10(d) 所示, 因此它可以形成梯度能带对准和有效的电荷传输通道.

重要的是, 这种 BHJ PBDB-T:ITIC 层也可以促进 Sn-Pb 钙钛矿的高质量生长, 并且其 CN 和 O 原子还可以有效地钝化膜表面的陷阱态密度. 最终钙钛矿器件 PCE 为 18.03%, 开路电压损失仅有 0.39 V, 且器件稳定性和可重复性也表现出显著的提高. 2019 年, Zhou 等<sup>[71]</sup> 使用 EMIC(氯化 1-乙基-3-甲基咪唑) 离子液体对 PEDOT:PSS 进行改性, 如图 10(e) 所示, 从而获得具有高电导率、低功耗和光滑表面的空穴传输层并应用于铅基钙钛矿太阳能电池中. 之后他们将此空穴传输层应用于带隙为 1.34 eV 的 FA<sub>0.7</sub>MA<sub>0.3</sub>Pb<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>I<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池中, 在未添加其他添加剂的情况下, 能够实现 0.91 V 的高开路电压<sup>[66]</sup>.

### 3 总结及展望

目前 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的短路电流密度一直是很高的水平, 限制其性能提高的主要因素是较高的开路电压损耗及器件的不稳定性. 本文基于以上问题, 主要讨论了 Sn<sup>2+</sup>易氧化为 Sn<sup>4+</sup>所引起的重 p 掺杂; SnI<sub>2</sub> 与有机碘化物的快速反应导致的难以控制的薄膜结晶过程以及载流子传输层不合适所造成的界面能级不匹配或器件的不稳定性这三方面问题. 针对以上问题, 本文综述了近年来提出的有效解决策略.

对于 Sn-Pb 钙钛矿中 Sn<sup>2+</sup>氧化问题, 首先明确了 Sn-Pb 钙钛矿的氧化机制并提出抗氧化的几种方法, 如调控 Sn-Pb 比例和添加富锡化合物降低 Sn<sup>2+</sup>氧化趋势, 使用含有烷羟基 (—R—OH)、酚羟基 (—Ph—OH)、次磷酸根 (—PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 等还原性基团的化合物或能与 Sn(IV) 发生归中反应的 Sn(0) 物质将氧化的 Sn<sup>2+</sup>还原, 以及添加大的有机阳离子形成混合 2D-3D 异质结构有效阻挡氧气与水分的进入. 对于 Sn-Pb 钙钛矿中薄膜形貌和结晶质量问题, 对比了 Sn-Pb 钙钛矿薄膜与铅基钙钛矿的结晶生长过程, 明确了 Sn-Pb 钙钛矿薄膜更快速的结晶过程是由于 Sn<sup>2+</sup>与有机碘化物更强的亲和力引起的, 同时 Sn<sup>2+</sup>与 Pb<sup>2+</sup>的混合 B 位也导致 Sn-Pb 钙钛矿晶格的缺陷容忍度明显低于铅基钙钛矿. 对此本文总结了几种能够起到调节 Sn-Pb 钙钛矿薄膜结晶质量的方法, 如调控组分以有效控制钙钛矿晶体紊乱, 改变薄膜制备方法、通过溶剂工程以及添加含有羟基 (—OH)、氨基 (—NH<sub>2</sub>) 等

可形成氢键的化合物或 (及) 含有羰基 (—C=O)、氰基 (—C≡N)、卤素离子等具有非键合电子的路易斯碱的功能性添加剂有效延缓结晶生长速度; 对于 Sn-Pb 钙钛矿中载流子传输层所引起的界面能级失配或器件不稳定的问题, 本文也给出了几种可替代的有效的载流子传输层, 如 PCBM-C<sub>60</sub> 双电子传输层或无机空穴传输层 NiO<sub>x</sub> 等, 界面能级对准情况的改善能保证载流子更有效的抽取分离; 或对传统的载流子传输层进行掺杂优化, 如向电子传输层 C<sub>60</sub> 中添加富勒烯类衍生物, 既能改善界面能级失配问题, 又能有效钝化钙钛矿晶界缺陷, 有效减少 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池界面处的开路电压损耗, 提高器件性能.

对于未来 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的发展, 有以下几点展望.

1) 铅基钙钛矿的缺陷态密度范围为 10<sup>13</sup>—10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup><sup>[83,84]</sup>, 但 Sn-Pb 钙钛矿的缺陷态密度要高 2—3 个数量级. 目前国内外研究人员对 Sn-Pb 钙钛矿中的缺陷形成机理认识的还不够全面深入, 未来还需要结合纯铅基或纯锡基钙钛矿太阳能电池的研究, 进一步制定添加剂策略和相应的缺陷钝化机制. 需要更好地理解缺陷钝化机制和明确关键的功能基团, 指导设计添加剂分子以及多功能添加剂以发挥协同钝化作用.

2) 为了制备大尺寸、高结晶质量的 Sn-Pb 钙钛矿, 要更加深入理解其结晶动力学, 增加晶粒的纵向生长, 从而促进载流子的有效传输. 其快速结晶所导致的孔洞、裂纹等 3D 缺陷会严重降低载流子扩散长度、增加载流子复合, 影响器件性能. 开发新的添加剂或新的薄膜制备方法以及利用溶剂工程等控制钙钛矿结晶动力学将是有效的方法; 在保证结晶质量的前提下可再适度增加薄膜厚度, 使 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的短路电流密度进一步提高.

3) Sn-Pb 钙钛矿中 Sn<sup>2+</sup>氧化引起的器件不稳定性问题是一个巨大的挑战. 为避免发生在 SnI<sub>2</sub> 固体及锡铅钙钛矿前体溶液中的氧化, 锡源净化是有必要的, 要保证源材料中 Sn<sup>2+</sup>的纯度或寻求有效的还原剂添加至 Sn-Pb 钙钛矿前体溶液中; 为避免钙钛矿沉积结晶过程中氧分子的吸附可借助惰性气氛或开发新型溶剂; 并且, 有效的封装也可以抵抗氧气和水分的侵入, 防止 Sn-Pb 钙钛矿的分解.

4) 对载流子传输层的研究在 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池中也是非常重要的. 一方面其能带结构区别于铅基钙钛矿, 传统载流子传输层与之可能存在一定的能级势垒, 影响载流子有效的传输, 因此要明确不同组分 Sn-Pb 钙钛矿的能带位置, 寻求能够使能级移动的修饰材料或能级更为匹配的新型载流子传输材料; 另一方面, 载流子传输层本身的性质 (如酸性、吸湿性等) 也会导致器件的不稳定性, 在界面使用钝化材料对其改性可能会是行之有效的方法.

总之, Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池的几个主要问题在未来解决之后, 器件效率有望与铅基钙钛矿太阳能电池并肩齐驱, 实现高效稳定的单结太阳能电池, 同时还可以应用于高效全钙钛矿叠层太阳能电池, 助力实现钙钛矿太阳能电池的商业可行性.

## 参考文献

- [1] Akihiro K, Kenjiro T, Yasuo S, Tsutomu M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Best research-cell efficiencies <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [3] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [4] Xiao K, Lin R X, Han Q L, Hou Y, Qin Z Y, Nguyen H T, Wen J, Wei M Y, Yeddu V, Saidaminov M I, Gao Y, Luo X, Wang Y R, Gao H, Zhang C F, Xu J, Zhu J, Sargent E H, Tan H R 2020 *Nat. Energy* **5** 870
- [5] Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, Saitho T, Fujikawa N, Shen Q, Toyoda T, Yoshino K, Pandey S S, Ma T L, Hayase S 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1004
- [6] Im J, Stoumpos C C, Jin H, Freeman A J, Kanatzidis M G 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3503
- [7] Eperon G E, Leijtens T, Bush K A, et al. 2016 *Science* **354** 86
- [8] Hao F, Stoumpos C C, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8094
- [9] Klug M T, Milot R L, Patel J B, Green T, Sansom H C, Farrar M D, Ramadan A J, Martani S, Wang Z P, Wenger B, Ball J M, Langshaw L, Petrozza A, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2020 *Energy Environ. Sci.* **14** 112
- [10] Gu S, Lin R X, Han Q L, Gao Y, Tan H R, Zhu J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907392
- [11] Yao H H, Zhou F G, Li Z Z, Ci Z P, Ding L M, Jin Z W 2020 *Adv. Sci.* **7** 1903540
- [12] Zhu Z L, Chueh C C, Li N, Mao C Y, Jen A K Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1703800
- [13] Li J M, Cao H L, Jiao W B, Wang Q, Wei M D, Cantone I, Lü J, Abate A 2020 *Nat. Commun.* **11** 310
- [14] Tchounwou P B, Yedjou C G, Patlolla A K, Sutton D J 2012 *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (Vol. 101) (Jackson: Springer, Basel.) p133
- [15] Nishimura K, Kamarudin M A, Hirotsu D, Hamada K, Shen Q, Iikubo S, Minamoto T, Yoshino K, Hayase S 2020 *Nano Energy* **74** 104858
- [16] Leijtens T, Prasanna R, Parker A G, Toney M F, McGehee M D 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2159
- [17] Yan Y J, Pullerits T, Zheng K B, Liang Z Q 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 2052
- [18] Lin R X, Xiao K, Qin Z Y, Han Q L, Zhang C F, Wei M Y, Saidaminov M I, Gao Y, Xu J, Xiao M, Li A D, Zhu J, Sargent E H, Tan H R 2019 *Nat. Energy* **4** 864
- [19] Ricciarelli D, Meggiolaro D, Ambrosio F, Angelis F D 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 2787
- [20] Chung I, Song J H, Im J, Androulakis J, Malliakas C D, Li H, Freeman A J, Kenney J T, Kanatzidis M G 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 8579
- [21] Ma L, Hao F, Stoumpos C C, Phelan B T, Wasielewski M R, Kanatzidis M G 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 14750
- [22] Yang Z B, Rajagopal A, Jen A K Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1704418
- [23] Noel N K, Stranks S D, Abate A, Wehrenfennig C, Guarnera S, Haghighirad A A, Sadhanala A, Eperon G E, Pathak S K, Johnston M B, Petrozza A, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3061
- [24] Wang J K, Datta K, Li J Y, Verheijen M A, Zhang D, Wienk M M, Janssen R A J 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2000566
- [25] Hao F, Stoumpos C C, Guo P J, Zhou N J, Marks T J, Chang R P H, Kanatzidis M G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11445
- [26] Liao W Q, Zhao D W, Yu Y, Shrestha N, Ghimire K, Grice C R, Wang C L, Xiao Y Q, Cimaroli A J, Ellingson R J, Podraza N J, Zhu K, Xiong R G, Yan Y F 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 12360
- [27] Chi D, Huang S H, Zhang M Y, Mu S Q, Zhao Y, Chen Y, You J B 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1804603
- [28] Wang C L, Song Z N, Li C W, Zhao D W, Yan Y F 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808801
- [29] Tavakoli M M, Zakeeruddin S M, Grätzel M, Fan Z Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705998
- [30] Zhao D W, Chen C, Wang C L, Junda M M, Song Z N, Grice C R, Yu Y, Li C W, Subedi B, Podraza N J, Zhao X Z, Fang G J, Xiong R G, Zhu K, Yan Y F 2018 *Nat. Energy* **3** 1093
- [31] Kumar M H, Dharani S, Leong W L, Boix P P, Prabhakar R R, Baikie T, Shi C, Ding H, Ramesh R, Asta M, Graetzel M, Mhaisalkar S G, Mathews N 2014 *Adv. Mater.* **26** 7122
- [32] Xiao M, Gu S, Zhu P C, Tang M Y, Zhu W D, Lin R X, Chen C L, Xu W C, Yu T, Zhu J 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1700615
- [33] Gupta S, Cahen D, Hodes G 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 13926
- [34] Liao W Q, Zhao D W, Yu Y, Grice C R, Wang C L, Cimaroli A J, Schulz P, Meng W W, Zhu K, Xiong R G, Yan Y F 2016 *Adv. Mater.* **28** 9333
- [35] Lee S J, Shin S S, Kim Y C, Kim D, Ahn T K, Noh J H, Seo J, and Seok S I 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 3974
- [36] Zong Y X, Zhou Z M, Chen M, Padture N P, Zhou Y Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800997
- [37] Chung I, Lee B, He J Q, Chang R P H, Kanatzidis M G 2012 *Nature* **485** 486
- [38] Xu X B, Chueh C C, Yang Z B, Rajagopal A, Xu J Q, Jo S B, Jen A K Y 2017 *Nano Energy* **34** 392
- [39] Zhu Z L, Li N, Zhao D B, Wang L D, Jen A K Y 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1802774
- [40] Saidaminov M I, Spanopoulos I, Abed J, Ke W J, Wicks J, Kanatzidis M G, and Sargent E H 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 1153
- [41] Cao D H, Stoumpos C C, Farha O K, Hupp J T, Kanatzidis M G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7843
- [42] Wei M Y, Xiao K, Walters G, Lin R X, Zhao Y B, Saidaminov M I, Todorović P, Johnston A, Huang Z R, Chen



- H J, Li A D, Zhu J, Yang Z Y, Wang Y K, Proppe A H, Kelley S O, Hou Y, Voznyy O, Tan H R, Sargent E H 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907058
- [43] Ramirez D, Schutt K, Wang Z P, Pearson A J, Ruggeri E, Snaith H J, Stranks S D, Jaramillo F 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 2246
- [44] Li C H, Pan Y M, Hu J L, Qiu S D, Zhang C L, Yang Y Z, Chen S, Liu X H, Brabec C J, Nazeeruddin M K, Mai Y H, Guo F 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 1386
- [45] Yang D W, Lv J, Zhao X G, Xu Q L, Fu Y H, Zhan Y Q, Zunger A, Zhang L J 2017 *Chem. Mater.* **29** 524
- [46] Green M A, Baillie A H, Snaith H J 2014 *Nat. Photon.* **8** 506
- [47] Bartel C J, Sutton C, Goldsmith B R, Ouyang R H, Musgrave C B, Ghiringhelli L M, Scheffler M 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav0693
- [48] Shi T T, Zhang H S, Meng W W, Teng Q, Liu M Y, Yang X B, Yan Y F, Yip H L, Zhao Y J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 15124
- [49] Yang Z B, Rajagopal A, Chueh C C, Jo S B, Liu B, Zhao T, Jen A K Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 8990
- [50] Lee J W, Kim D H, Kim H S, Seo S W, Cho S M, Park N G 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1501310
- [51] Prasanna R, Leijtens T, Dunfield S P, Raiford J A, Wolf E J, Swifter S A, Werner J, Eperon G E, Paula C d, Palmstrom A F, Boyd C C, Hest M F A M, Bent S F, Teeter G, Berry J J, McGehee M D 2019 *Nat. Energy* **4** 939
- [52] Han Q L, Wei Y, Lin R X, Fang Z M, Xiao K, Luo X, Gu S, Zhu J, Ding L M, Tan H R 2019 *Sci. Bull.* **64** 1399
- [53] Li C W, Song Z N, Zhao D W, Xiao C X, Subedi B, Shrestha N, Junda M M, Wang C L, Jiang C S, Jassim M A, Ellingson R J, Podraza N J, Zhu K, Yan Y F 2018 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803135
- [54] Lian X M, Chen J H, Zhang Y Z, Qin M C, Li J, Tian S X, Yang W T, Lu X H, Wu G, Chen H Z 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807024
- [55] Tong J H, Song Z N, Kim D H, Chen X H, Chen C, Palmstrom A F, Ndione P F, Reese M O, Dunfield S P, Reid O G, Liu J, Zhang F, Harvey S P, Li Z, Christensen S T, Teeter G, Zhao D W, Jassim M M A, Hest M F A M, Beard M C, Shaheen S E, Berry J J, Yan Y F, Zhu K 2019 *Science* **364** 475
- [56] Zhu H L, Xiao J Y, Mao J, Zhang H, Zhao Y, Choy W C H 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1605469
- [57] Konstantakou M, Stergiopoulos T 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 11518
- [58] Ke W J, Stoumpos C C, Kanatzidis M G 2018 *Adv. Mater.* **31** 1803230
- [59] Zhu L Z, Yuh B, Schoen S, Li X P, Aldighaithir M, Richardson B J, Alamera A, Yu Q M 2016 *Nanoscale* **8** 7621
- [60] Liu M Y, Chen Z M, Xue Q F, Cheung S H, So S K, Yip H L, Cao Y 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 16347
- [61] Nejad B A, Hossain I M, Jakoby M, Moghadamzadeh S, Abzieher T, Gharibzadeh S, Schwenzler J A, Nazari P, Schackmar F, Hauschild D, Weinhardt L, Lemmer U, Richards B S, Howard I A, Paetzold U W 2019 *Adv. Energy Mater.* **10** 1902580
- [62] Ball J M, Buizza L, Sansom H C, Farrar M D, Klug M T, Borchert J, Patel J, Herz L M, Johnston M B, Snaith H J 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 2748
- [63] Wu Y Z, Islam A, Yang X D, Qin C J, Liu J, Zhang K, Peng W Q, Han L Y 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2934
- [64] Liu C, Fan J D, Li H L, Zhang C L, Mai Y H 2016 *Sci. Rep.* **6** 35705
- [65] Liu C, Li W Z, Li H L, Zhang C L, Fan J D, Mai Y H 2017 *Nanoscale* **9** 13967
- [66] Zhou X Y, Zhang L Z, Wang X Z, Liu C, Chen S, Zhang M Q, Li X N, Yi W D, Xu B M 2020 *Adv. Mater.* **32** 1908107
- [67] Hu M Y, Chen M, Guo P J, Zhou H, Deng J J, Yao Y D, Jiang Y, Gong J, Dai Z H, Zhou Y X, Qian F, Chong X Y, Feng J, Schaller R D, Zhu K, Padture N P, Zhou Y Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 151
- [68] Yang Z B, Yu Z H, Wei H T, Xiao X, Ni Z Y, Chen B, Deng Y H, Habisreutinger S N., Chen X H, Wang K, Zhao J J, Rudd P N, Berry J J, Beard M C, Huang J S 2019 *Nat. Commun.* **10** 4498
- [69] Kapil G, Ripolles T S., Hamada K, Ogomi Y, Bessho T, Kinoshita T, Chantana J, Yoshino K, Shen Q, Toyoda T, Minemoto T, Murakami T N, Segawa H, Hayase S 2018 *Nano Lett.* **18** 3600
- [70] Minemoto T, Matsui T, Takakura H, Hamakawa Y, Negami T, Hashimoto Y, Uenoyama T, Kitagawa M 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67** 83
- [71] Zhou X Y, Hua M M, Liu C, Zhang L Z, Zhong X W, Li X N, Tian Y Q, Cheng C, Xu B M 2019 *Nano Energy* **63** 103866
- [72] Liu J W, Ozaki M, Yakumaru S, Handa T, Nishikubo R, Kanemitsu Y, Saeki A, Murata Y, Murdey R, Wakamiya A 2018 *Angew. Chem* **130** 13405
- [73] Li C W, Song Z N, Zhao D W, Xiao C X, Subedi B, Shrestha N, Junda M M, Wang C L, Jiang C S, Jassim M A, Ellingson R J, Podraza N J, Zhu K, Yan Y F 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803135
- [74] Jiang T M, Chen Z, Chen X, Liu T Y, Chen X Y, Sha W E I, Zhu H M, Yang Y 2020 *Sol. RRL* **4** 1900467
- [75] Yang Z B, Zhang X H, Yang W Y, Eperon G E, Ginger D S 2020 *Chem. Mater.* **32** 2782
- [76] Zhu Z L, Bai Y, Zhang T, Liu Z K, Long X, Wei Z H, Wang Z L, Zhang L X, Wang J N, Yan F, Yang S H 2014 *Angew. Chem* **53** 12571
- [77] Jeng J Y, Chen K C, Chiang T Y, Lin P Y, Tsai T D, Chang Y C, Guo T F, Chen P, Wen T C, Hsu Y J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4107
- [78] Garcia A, Welch G C, Ratcliff E L, Ginley D S, Bazan G C, Olson D C 2012 *Adv. Mater.* **24** 5368
- [79] Manders J R, Tsang S W, Hartel M J, Lai T H, Chen S, Amb C M, Reynolds J R, So F 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2993
- [80] Yu Z H, Yang Z B, Ni Z Y, Shao Y C, Chen B, Lin Y Z, Wei H T, Yu Z S J, Holman Z, Huang J S 2020 *Nat. Energy* **5** 657
- [81] Tang H Y, Shang Y Q, Zhou W J, Peng Z J, Ning Z J 2019 *Sol. RRL* **3** 1800256
- [82] Xu G Y, Bi P Q, Wang S H, Xue R M, Zhang J W, Chen H Y, Chen W J, Hao X T, Li Y W, Li Y F 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1804427
- [83] Ni Z Y, Bao C X, Liu Y, Jiang Q, Wu W Q, Chen S S, Dai X Z, Chen B, Hartweg B, Yu Z S, Holman Z, Huang J S 2020 *Science* **367** 1352
- [84] Chen Y H, Li N X, Wang L G, Li L, Xu Z Q, Jiao H Y, Liu P F, Zhu C, Zai H C, Sun M Z, Zou W, Zhang S, Xing G C, Liu X F, Wang J P, Li D D, Huang B L, Chen Q, Zhou H P 2019 *Nat. Commun.* **10** 1112

附录

表 A1 P-I-N 型 Sn-Pb 钙钛矿太阳能电池性能统计  
Table A1. Statistics of P-I-N type tin-lead perovskite solar cells performance.

Year	Perovskite	Device structure	$E_g/eV$	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/(%)	Ref.
2016	$MA_{0.5}FA_{0.5}Pb_{0.75}Sn_{0.25}I_3$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/PCBM/Bis- $C_{60}$ /Ag	1.33	0.78	23.03	79	14.19	[49]
2016	$(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $C_{60}$ /BCP/Ag	1.25	0.795	26.86	70.6	15.08	[26]
2017	$MA_{0.5}FA_{0.5}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/PCBM/Bis- $C_{60}$ /Ag	1.2	0.78	25.69	70	14.01	[38]
2017	$MAPb_{0.3}Sn_{0.5}I_3$	ITO/PEDOT:PSS/PVK-DF- $C_{60}$ /ICBA/Bis- $C_{60}$ /Ag	1.22	0.87	26.1	69	15.61	[72]
2018	$(t\text{-BUA})_2(FA_{0.85}Cs_{0.15})_{n-1}Pb_{0.6}Sn_{0.4}I_{3n+1}$	ITO/PEDOT:PSS/2 D-PVK/PCBM/BCP/Ag	1.24	0.70	24.2	63	10.6	[43]
2018	$FA_{0.6}MA_{0.4}Sn_{0.6}Pb_{0.4}I_3$	ITO/PFI-(PEDOT:PSS)/PVK/PCBM/BCP/Ag	1.22	0.784	27.22	74.36	15.85	[81]
2018	$(FAPbI_3)_{0.7}(CsSnI_3)_{0.3}$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $C_{60}$ /BCP/Al	1.3	0.74	25.89	81.4	15.6	[36]
2018	$(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.34}(MAPbBr_3)_{0.06}$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $C_{60}$ /BCP/Ag	1.272	0.888	28.72	74.6	19.03	[53]
2018	$(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $C_{60}$ /BCP/Ag	1.25	0.841	29.0	74.4	18.1	[30]
2018	$FAPb_{0.7}Sn_{0.3}I_3$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/PEAI/PC <sub>61</sub> BM/BCP/Ag	1.34	0.78	26.46	79	16.26	[54]
2018	$FAPb_{0.75}Sn_{0.25}I_3$	ITO/ $NiO_x$ /PVK/PC <sub>60</sub> BM/BCP/Ag	1.36	0.81	28.23	75.4	17.25	[27]
2018	$(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}$	ITO/PEDOT:PSS/PBDBT:ITIC/PVK/ $C_{60}$ /BCP/Ag	1.25	0.86	27.92	75.1	18.03	[82]
2019	$FA_{0.8}MA_{0.2}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/PCBM/BCP/Ag	1.27	0.81	30	75	18.2	[61]
2019	$(FAPb_{0.6}Sn_{0.4})_{0.85}(MAPb_{0.6}Sn_{0.4}Br_3)_{0.15}$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/PCBM/Bis- $C_{60}$ /Ag	1.28	0.87	26.45	79.1	18.21	[39]
2019	$FA_{0.7}MA_{0.3}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/PC <sub>60</sub> BM/BCP/Cu	1.22	0.831	31.4	80.8	21.1	[18]
2019	$Cs_{0.1}MA_{0.2}FA_{0.7}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$	ITO/ $NiO_x$ /PVK/ $C_{60}$ /BCP/Cu	1.2	0.771	31.1	73.3	17.6	[52]
2019	$FA_{0.75}Cs_{0.25}Sn_{0.4}Pb_{0.6}I_3$	ITO/PVK/ $C_{60}$ /BCP/Ag	1.25	0.72	32.59	69.8	16.4	[51]
2019	$(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $C_{60}$ /BCP/Ag	1.25	0.834	30.4	80.8	20.5	[55]
2019	$Cs_{0.1}MA_{0.2}FA_{0.7}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$	ITO/ $NiO_x$ /PVK/ $C_{60}$ /BCP/Cu	1.2	0.771	31.1	73.3	17.6	[52]
2020	$(MAPbI_3)_{0.75}(FASnI_3)_{0.25}$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/BCP/Ag	1.33	0.79	28.42	78	17.51	[44]
2020	$Cs_{0.1}MA_{0.2}FA_{0.7}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/PCBM/PEIE/Ag	1.25	0.81	30.3	78.9	19.4	[42]
2020	$FA_{0.83}Cs_{0.17}Pb_{0.7}Sn_{0.3}I_3$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/PCBM/BCP/Ag	1.3	0.82	30.3	78.4	18.1	[9]
2020	$FA_{0.7}MA_{0.3}Pb_{0.7}Sn_{0.3}I_3$	ITO/PEDOT:PSS(EMIC)/PVK/S-acetylthiocholine chloride/ $C_{60}$ /BCP/Ag	1.35	1.02	26.61	76	20.63	[66]
2020	$FA_{0.66}MA_{0.34}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $C_{60}$ /BCP/Ag	1.23	0.78	27.8	73	15.8	[54]
2020	$FA_{0.3}MA_{0.45}Cs_{0.05}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$	ITO/PEDOT:PSS/PTAA/Cd-PVK/ $C_{60}$ /BCP/Cu	1.22	0.85	30.2	79	20.3	[68]
2020	$FA_{0.7}MA_{0.3}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $C_{60}$ /BCP/Cu	1.24	0.85	31.6	80.8	21.7	[4]

## REVIEW

# Limiting factors and improving solutions of P-I-N type tin-lead perovskite solar cells performance\*

Wang Li-Xuan<sup>1)2)3)4)5)</sup> Li Ren-Jie<sup>1)2)3)4)5)</sup> Liu Hui<sup>1)2)3)4)5)</sup>  
 Wang Peng-Yang<sup>1)2)3)4)5)</sup> Shi Biao<sup>1)2)3)4)5)</sup>  
 Zhao Ying<sup>1)2)3)4)5)</sup> Zhang Xiao-Dan<sup>1)2)3)4)5)†</sup>

1) (*Solar Energy Conversion Center, Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300350, China*)

2) (*Key Laboratory of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Tianjin 300350, China*)

3) (*Engineering Research Center of Thin Film Photoelectronic Technology of Ministry of Education, Tianjin 300350, China*)

4) (*Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China*)

5) (*Renewable Energy Conversion and Storage Center, Nankai University, Tianjin 300072, China*)

( Received 11 October 2020; revised manuscript received 23 December 2020 )

## Abstract

In order to break through the limit of Shockley-Queisser (SQ) radiation and further improve the efficiency of perovskite solar cells, tin-lead perovskite solar cells have widely and successfully been used as narrow-bandgap bottom cells in all-perovskite tandem solar cells. The highest efficiency of tin-lead perovskite solar cells has recently reached 21.7%, which, however, is still lower than that of lead-based perovskite solar cells. This article analyzes the main factors that limit the further improving of their performances, and summarizes the effective solutions proposed by researchers in recent years. The main points are as follows: 1) by adding tin-rich additives, strong reducing agents or compounds containing large organic cations, Sn<sup>2+</sup> oxidation is inhibited and the p-doped degree of tin-lead perovskite and the open-circuit voltage loss are reduced; 2) through regulating the composition, changing the method of preparing the perovskite film, adding functional groups or solvent engineering, the crystallization rate of tin-lead perovskite film is delayed and the crystallization quality of the film is improved; 3) by selecting an appropriate electron transport layer or hole transport layer the influence of energy level mismatch on carrier transport or the instability of carrier transport layer on devices can be avoided. Finally, the future development of Sn-Pb perovskite solar cells is prospected. It is believed that the tin-lead perovskite solar cells can realize not only the high efficiency and stable single-junction solar cells, but also high efficiency perovskite-perovskite tandem solar cells.

**Keywords:** tin-lead perovskite, oxidation, crystal quality, energy level mismatch

**PACS:** 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201678

\* Project supported by the National Research Program of China (Grant No. 2018YFB1500103), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61674084), the 111 Project, China (Grant No. B16027), the Tianjin Civil Military Integration Project, China (Grant No. 18ZXJMTG00220), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 63201171, 63201173).

† Corresponding author. E-mail: [xdzhang@nankai.edu.cn](mailto:xdzhang@nankai.edu.cn)