

锡基钙钛矿太阳能电池的研究与展望

姜 晟, 魏旭宇, 余婧婧, 付青霞*

(江西中医药大学 药学院, 南昌 330000)

摘要: 铅基钙钛矿材料由于具有独特的光学和电学特性成为光电应用的新星材料。但是铅金属对环境不友好, 制约着其商业化的发展。而锡基钙钛矿材料由于其具有低毒性、较宽的吸收光谱、更高的迁移率使其成为有希望实现商业化的光伏器件。目前, 锡基钙钛矿太阳能电池的光电转换效率(PCE)已超过 14%, 但远远不及铅基钙钛矿器件。本综述讨论了锡基钙钛矿材料不同组分工程、不同钙钛矿器件结构以及不同添加剂对锡基钙钛矿器件性能和稳定性的影响, 并对钙钛矿太阳能电池的发展进行总结和展望, 旨在为制备高效稳定的锡基钙钛矿太阳能电池提供有益的启示。

关键词: 锡基钙钛矿太阳能电池; 光电转换效率; 添加剂; 稳定性

中图分类号: TM914.4+2

文献标志码: A

Research and Prospect of Tin-based Perovskite Solar Cells

JIANG Sheng, WEI Xu-Yu, YU Jing-jing, FU Qing-xia*

(School of Pharmacy, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330000, China)

Abstract: Organic-inorganic halide perovskite materials have emerged as an excellent material for the optoelectronic applications because of their unique optical and electrical properties. However, the heavy metal character of lead is unfriendly to the environment, which restricts the commercial applications. Tin (Sn)-based perovskite materials are the promising candidates due to their low toxicity, broad absorption and higher mobility. Up to now, the highest power conversion efficiency (PCE) of Sn perovskite solar cells has exceeded 14%, which is much lower than lead-based perovskite devices. This review discusses the effects of component engineering of tin-based perovskite, the perovskite device structures and the additives on the performance and device stability of tin-based perovskite devices. Finally a summary and outlook of the development of perovskite solar cells are given at the end of the paper that provides helpful insights for the preparation of efficient and stable Sn-based perovskite solar cells.

Key words: Tin-based perovskite solar cells; Power conversion efficiency; Additives; Stability

收稿日期: 2022-04-19; 修订日期: 2022-06-06

基金项目: 江西省大学生创新创业项目 (S202110412031, S202110410024); 江西中医药大学大学生、研究生创新基金 (202110412154, JZC21S47)。

作者简介: 姜 晟, 男, 本科生, 主要研究方向为钙钛矿太阳能电池中的界面调控研究 (E-mail: 1044287001@qq.com)。

通信作者: 付青霞, 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为钙钛矿太阳能电池 (E-mail: 2419095571@qq.com)。

0 引言

近年来,随着人们对清洁能源和可再生能源需求的不断增加,将太阳能转化为电能的光伏技术备受人们的关注。钙钛矿材料因其具有高载流子扩散长度、高吸收、低缺陷态密度、可溶液加工等优点成为第三代光伏器件“新星”材料。铅基钙钛矿太阳能电池光电转换效率(PCE)从最初的3.8%迅速增长到现今的25.7%^[1]。但是铅基钙钛矿太阳材料中可溶性的重金属铅带来的环境问题将阻碍其商业化发展,因此环境友好型的非铅钙钛矿太阳电池是重要的研究方向。锡与铅均来自元素周期表的第IVA族,锡基钙钛矿也具有和铅基钙钛矿相似的电子结构和相媲美的半导体性质,是环境友好型钙钛矿太阳电池的理想材料。目前,锡基钙钛矿器件最高效率已经超过14%^[2]。

2012年,锡基钙钛矿材料被用作肖特基太阳能电池的光吸收体,获得了0.9%的光电转换效率^[3]。2014年,Snaith首次报道基于介孔结构的锡基钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$)太阳电池,取得了6.4%的光电转换效率^[4]。2016年,Seok等人在钙钛矿前驱体(FASnI_3)溶液中加入氟化锡-吡嗪(SnF_2 -pyrazine), SnF_2 -pyrazine可以形成络合物减慢钙钛矿的结晶,优化 FASnI_3 钙钛矿薄膜的质量,制备出PCE为4.8%的钙钛矿器件^[5]。2017年,乙二醇(en)被引入到锡基钙钛矿材料(MASnI_3)中,证明en可以进入三维(3D) MASnI_3 结构中并形成“空洞结构”,使得钙钛矿薄膜形态和光电性能都得到改善,基于{en} MASnI_3 的锡基钙钛矿太阳电池取得了6.63%的PCE^[6]。2018年,胍盐(CH_6N_3^+ , GA^+)被加入到甲脒锡碘(FASnI_3)钙钛矿中, GA^+ 的加入能够调节钙钛矿层的能级,获得9.6%的认证效率且具有较高的稳定性^[7]。2019年,韩礼元团队在钙钛矿前驱体溶液中加入具有高电子密度的 π 共轭路易斯(Lewis)分子2-氰-3-[5-[4-(二苯基氨基)苯基1]-2-噻吩基]-丙烯酸(CDTA)调控 FASnI_3 钙钛矿晶体的生长。CDTA可以促进其形成具有锡-碘(Sn-I)骨架的稳定中间相,从而形成无针孔的钙钛矿薄膜,获得10.17%的光电转换效率^[8]。2020年,上海科技大学宁志军团队将一种具有较高能级的茚- C_{60} 双加合物用作锡基钙钛矿太阳电池的电子传输材料,大大减少了界面载流子的复合,制备出的锡

基钙钛矿器件效率也得到很大提升,最高PCE为12.4%^[9]。最近南方科技大学的何祝兵等人用溴化氟代苯乙铵(FPEABr)代替碘化甲脒(FAI)制备锡基钙钛矿薄膜,FPEABr的引入能够有效地调节二维/三维(2D/3D)锡基钙钛矿吸收层的微观结构,这种独特的微观结构可以抑制一部分二价锡离子(Sn^{2+})的氧化,从而显著提高钙钛矿器件的效率和稳定性,最终获得14.81%的效率。

相比于铅基钙钛矿太阳电池,锡基钙钛矿器件的开路电压、光电转换效率均远低于铅基钙钛矿器件。为了提高锡基钙钛矿太阳电池的性能,研究者通过采用不同的方法提高器件的光电转换效率和稳定性,如选择不同组分的钙钛矿材料以及在锡基钙钛矿前驱体溶液中加入不同添加剂等。本文首先介绍了锡基钙钛矿太阳电池的特性,包括其基本性质和器件结构。然后,讨论了不同器件结构、材料不同组分工程 and 不同还原剂的加入对钙钛矿器件性能和稳定性的提高效果^[10-12]。最后,本综述对高性能、高稳定的锡基钙钛矿太阳电池的未来发展进行了总结和展望。

1 锡基钙钛矿太阳电池概述

1.1 锡基钙钛矿材料

锡基钙钛矿材料的分子式通常为 ASnX_3 (A^+ 为甲脒 CH_3NH_3^+ (MA^+)、甲脒 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA^+)或铯离子(Cs^+)等, X^- 为卤素阴离子(碘离子 I^- ,氯离子 Cl^- ,溴离子 Br^-))^[13]。为了构建钙钛矿的三维稳定结构,需要有一个合适原子结构模型的容忍因子(tolerance factor, t)和八面体因子(octahedral factor, μ),即 $t = (R_A + R_B) / \sqrt{2} (R_B + R_X)$, $\mu = R_B / R_X$,其中 R_A 、 R_B 和 R_X 分别是 A^+ 、 B^{2+} (B^{2+} 为金属离子,如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等)和 X^- 离子的离子半径^[14-16]。当容忍因子 $0.81 < t < 1.11$ 、八面体因子 $0.44 < \mu < 0.90$ 时,钙钛矿晶体结构为稳定的正八面体。当容忍因子满足 $0.89 < t < 1.10$ 时,钙钛矿晶体是立方结构, t 的偏离会导致晶体对称性降低或者转变为斜方晶系。因此,对容忍因子的不同分析有助于理解钙钛矿材料不同组分的选择多样性。钙钛矿材料具有的长载流子寿命、宽光吸收系数和高载流子迁移率等良好的光电性能均来源于钙钛矿的三维稳定结构^[17-21]。

根据理论计算表明,锡基钙钛矿 ASnX_3 具有优异的光电特性(如高载流子迁移率、强光吸收和直接带隙),适用于太阳电池和其他光伏器件^[22-24]。据报道,锡基钙钛矿 MASnI_3 材料的光学带隙为 1.2 ~ 1.4 eV,与铅基钙钛矿 MAPbI_3 材料相比,吸收光谱更宽。通过荧光猝灭测量, MASnI_3 薄膜中的载流子扩散长度可达 500 nm^[25]。与铅基钙钛矿材料相似, FA^+ 也是钙钛矿材料中常用的有机阳离子, FAPbI_3 一般具有多个相(黄色 δ 相和黑色 α 相),但 FASnI_3 只有一个稳定的黑色相(立方结构)^[26-28]。由于 FA^+ 比 MA^+ 离子半径更大,使得 FASnI_3 比 MASnI_3 具有更大的带隙,约 1.41 eV^[29]。2015 年,Koh 团队将 FASnI_3 用作钙钛矿太阳电池的光吸收层,由于 FASnI_3 可以拓宽光的吸收范围,最终实现了 24.45 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高短路电流密度(J_{sc})和 2.1% 的光电转换效率^[30]。

全无机 CsSnI_3 钙钛矿材料由于具有高的吸光系数、低载流子结合能也受到了研究者的关注^[31-32]。通常, CsSnI_3 在室温下有两种多晶型,一个是具有一维双链结构的黄色稳定正交相(Y),另一个是具有三维结构的黑色正交相(B- γ)。当 Y 相在室温下加热到大于 425 K 时可以转变为黑色立方相(B- α)^[33]。随着温度的下降,黑色立方相(B- α)在 426 K 时逐渐转变为黑色四方相(B- β),在 351 K 时逐渐转变为黑色正交相(B- γ)。此外,暴露于空气中后, CsSnI_3 的黑色正交相(B- γ)将被氧化为 Cs_2SnI_6 ^[34]。 CsSnI_3 的黑色正交相(B- γ)具有 ~1.3 eV 的带隙和高载流子迁移率,使其成为钙钛矿太阳电池中的理想材料^[35-37]。

1.2 锡基钙钛矿太阳电池的器件结构

如图 1 所示,锡基钙钛矿器件结构通常分为两种类型,即正向结构和反向结构,主要由透明导电氧化物如氧化铟锡(ITO)或氟掺杂氧化锡(FTO)、电子传输材料(ETM)、钙钛矿层(Perovskite)、空穴传输材料(HTM)和金属电极组成。每层在器件中都扮演着重要的角色,钙钛矿层作为活性层能吸收光能转化成电能。为了防止电荷的复合,电子传输层(或空穴传输层)从钙钛矿中提取电子(或空穴),然后传输到阴极(或阳极)^[38-39]。

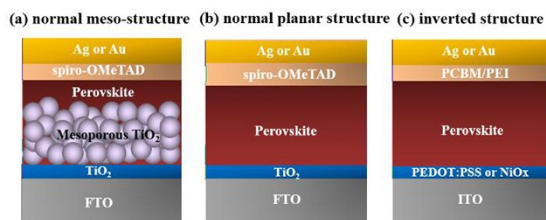


图 1 钙钛矿太阳电池的正向介孔(a)、正向平面结构(b)和反向平面结构(c)图

Fig. 1 Schematic diagrams of the (a) normal mesoporous structure, (b) normal planar structure and (c) inverted structure

1.2.1 正向结构

正向结构分为介孔结构和平面结构,如图 1(a, b)所示^[40]。介孔结构中通常使用二氧化钛(TiO_2)作为电子传输层(ETL),再旋涂一层介孔 TiO_2 层,作为支架层来填充钙钛矿薄膜^[41-42]。介孔结构可以填充钙钛矿薄膜制备过程中出现的孔隙,从而获得均一、致密的钙钛矿薄膜。要想获得更好的传输以及高的光吸收,即获得高的短路电流密度,就得制备厚约 1.2 ~ 1.5 μm 的锡基钙钛矿层。而实际制备的锡基钙钛矿层仅 300 ~ 500 nm,这就会造成高的非辐射复合,降低器件的开路电压。此外,介孔结构往往需要高温煅烧,这也使钙钛矿器件的制备条件更苛刻^[43]。与介孔结构钙钛矿太阳电池相比,平面结构为制备柔性、串联电池以及大规模工业化生产提供了更多可能。但是想要获得较长的载流子寿命,就需要正向平面结构有一层致密的 ETL,且要求器件的每一层薄膜都必须平整无孔洞。因此,制备高性能正向平面结构的锡基钙钛矿器件更具有挑战性^[44]。Ma 等人首次制备了正向平面锡基钙钛矿太阳电池,其结构为 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{MASnI}_3/\text{聚三芳胺(PTAA)}/\text{Au}$,获得了 0.32% 的 PCE^[45]。由于配置空穴传输层 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-MeOTAD)溶液时需要添加双锂(三氟甲磺酰)酰亚胺盐(Li-TFSI)和 4-叔丁基吡啶(TBP)来增强其空穴迁移率等原因使得正向结构的锡基钙钛矿器件效率总是不理想。此外, TiO_2 和锡基钙钛矿之间的界面上还会形成 Ti-O-Sn 键,导致载流子复合,从而降低器件性能^[46]。目前正向锡基器件效率最高为 7.23%^[47]。

1.2.2 反向结构

由于正向器件结构中缺陷较多,因此研究者将目光转向具有低成本、制备工艺简单、迟滞效应弱等优点的反向结构,如图 1(c) 所示^[48]。Wang 等人第一个报道了具有 ITO/NiO_x/CsSnI₃/PCBM/Al 反向平面结构的 CsSnI₃ 钙钛矿器件,获得了 3.31% 的效率,远高于基于正向结构的器件效率,且在制备过程中不需要高温,制备工艺要求较低^[49]。同时,Liao 等人报道了器件结构为 ITO/聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)/FASnI₃/C₆₀/浴铜灵(BCP)/Ag 的平面 FASnI₃ 钙钛矿太阳电池,获得了 6.22% 的效率^[50]。但在这种器件结构中,钙钛矿层和空穴传输层能级匹配度不高,导致界面复合增加,严重影响器件性能。Liu 等人将聚乙二醇(PEG)引入 PEDOT:PSS 溶液中用来调节 PEDOT:PSS 的功函数,将其功函数从 5.1 eV 降低到 4.79 eV,使得 FASnI₃ 和 PEDOT:PSS 之间能级更加匹配,光电转换效率也从 2.01% 提高到 5.12%^[51]。此外,聚[四苯乙炔 3,3'-(((2,2-二苯乙炔-1,1-二基)双(4,1-苯撑))双(氧基))双(N,N[-二甲基丙-1-胺])四苯基乙炔](PTN-Br)被引入到钙钛矿层中形成块状异质结薄膜,可以获得具有更合适的最高占据分子轨道能级(HOMO)(-5.41 eV)的钙钛矿层,且 PTN-Br 分子可以填充钙钛矿薄膜的晶界,作为晶粒之间的空穴传输介质,使得钙钛矿与 PEDOT:PSS 之间形成梯度带排列,这可能会增强钙钛矿太阳电池中的空穴传输^[52]。最终,器件性能从 5.12% 提高到 7.94%,稳定性也得到增强。紧接着,该课题组将聚(乙烯-醋酸乙烯酯)(EVA)也用来调节钙钛矿 FASnI₃ 的结晶,EVA 的 C=O 基团可以与未配位的锡原子相互作用,形成 Lewis 酸碱络合物,从而减缓 FASnI₃ 的结晶速度,有利于钙钛矿晶粒的定向生长,制备的反向器件获得最高 7.72% 的 PCE 且具有较长的环境稳定性^[53]。迄今为止,已报道的最高效率(14.8%)的锡基钙钛矿太阳电池也是基于平面反向结构。

1.3 电荷传输材料

除钙钛矿层外,电荷传输材料(包括 ETM 和 HTM)对钙钛矿器件性能也有很大的影响。锡基钙钛矿器件中常用的电荷传输材料大多数都是借鉴铅基钙钛矿器件,而锡基钙钛矿材料相比铅基钙钛矿

而言,价带(VB)和导带(CB)都发生了较大的变化,使得有些电荷传输层与锡基钙钛矿层能级并不匹配,形成非辐射载流子复合,导致器件开路电压降低。因此,优化器件中各传输层材料的能级对提高光电性能至关重要。

1.3.1 电子传输材料

电子传输材料在制备高性能稳定钙钛矿太阳电池中起着决定性的作用,它不仅传输电子,而且能够降低界面电荷的复合。TiO₂ 由于具有和钙钛矿匹配的能级、易于制备和电子寿命长等优点,常被用作正向钙钛矿太阳电池的电子传输层。但 TiO₂ 的低电子迁移率和较高的电子陷阱态密度增加了钙钛矿器件的电子复合速率,器件在紫外光照射下的效率和稳定性也降低且具有较高的迟滞效应^[30]。为了减小电荷的复合,Yokoyama 将氧化铌(Nb₂O₅)作为平面正向结构的 FASnI₃ 钙钛矿太阳电池中的电子传输材料^[54],与 TiO₂ 相比,Nb₂O₅ 和 FASnI₃ 之间的能级差接近于零,使得器件的开路电压从 0.27 V 提高到 0.42 V。富勒烯及其衍生物是反向结构钙钛矿太阳电池中的常见电子传输材料,如富勒烯(C₆₀)^[52]、苯基-C61-丁酸甲酯(PCBM)^[53] 和茚-C60 双加合物(ICBA)等。其中,ICBA 具有较低的最低未占据分子轨道(LUMO)能级,提高了光照条件下的准费米能级位置,使得锡基钙钛矿层和电子传输层之间的能级更加匹配。同时 ICBA 还抑制了碘离子迁移带来的 n 型掺杂,降低了电子传输层和锡基钙钛矿界面的载流子复合。这两个因素一起,实现了 0.94 V 的开路电压,并取得了 12.4% 的光电转换效率^[9]。

1.3.2 空穴传输材料

在正向结构中,常用的 HTM 为聚三芳胺(PTAA)和 Spiro-MeOTAD, Spiro-MeOTAD 往往需要使用添加剂才能获得更佳的空穴传输能力,但是添加剂的加入会导致锡基钙钛矿稳定性的降低,因此研究者们将其他的 HTM 引入到锡基钙钛矿器件中。如,小分子四苯三胺(TPE)作为锡基钙钛矿器件的无掺杂空穴传输层材料,TPE 和钙钛矿层之间能级匹配且 TPE 具备优异的空穴传输性能,使得器件的开路电压和填充因子均有所提高,制备的器件最佳 PCE 为 7.23%^[47]。

对于反向结构,常用的 HTM 为 PEDOT:PSS,但是 PEDOT:PSS 具有吸湿性,这会导致器件在空气中

的稳定性下降。具有合适能级的硫氰酸铜 (CuSCN) 被作为 FASnI_3 基太阳电池的 HTM, 获得了 7.34% 的效率^[55]。此外, NiO_x 也常被作为锡基钙钛矿太阳电池的 HTM^[49,56-57]。巴斯大学 Lanzetta 等人研究了锡基钙钛矿薄膜的降解机理, 发现钙钛矿的稳定性在很大程度上取决于空穴传输层的不同选择, 且锡基钙钛矿层和电荷传输层之间的能级不匹配将导致锡基钙钛矿器件的开路电压降低^[58]。锡基钙钛矿器件中常见的钙钛矿层、电荷传输层和电极材料如图 2 和表 1 所示。因此, 想要制备高性能钙钛矿器件就需要进一步寻找和锡基钙钛矿层能级相匹配的电荷传输层材料。

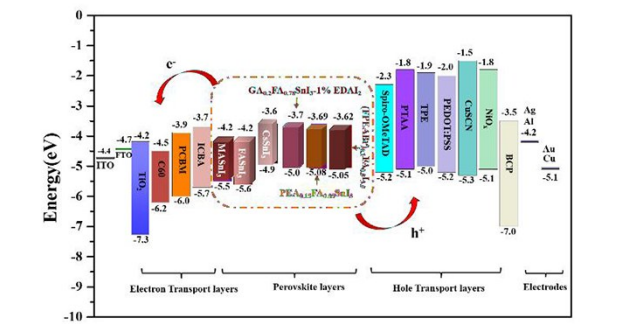


图 2 锡基钙钛矿太阳电池的能级图

Fig. 2 Scheme of the energy levels for Sn perovskite materials

表 1 锡基钙钛矿器件中常用的电荷传输层
Table1 Common charge transport materials of Sn perovskite devices

	Materials	LUMO	HOMO	V_{oc} (V)	PCE(%)	Ref.
ETL	TiO ₂	-4.2	-7.3	0.24	2.1	[30]
	Nb ₂ O ₅	-3.8	-7.4	0.42	5.1	[54]
	C ₆₀	-4.5	-6.2	0.59	7.94	[52]
	PCBM	-3.9	-6.0	0.52	7.72	[53]
	ICBA	-3.7	-5.7	0.94	12.4	[9]
HTL	Spiro-MeOTAD	-2.3	-5.2	0.82	5.73	[3]
	PTAA	-1.8	-5.1	0.43	6.63	[6]
	TPE	-1.9	-5.0	0.53	7.23	[47]
	CuSCN	-1.5	-5.3	0.55	7.34	[55]
	NiO _x	-1.8	-5.1	0.52	3.31	[49]
	PEDOT:PSS	-2.0	-5.2	0.84	14.8	[1]

1.4 封装技术

Sn^{2+} 在空气中极易被氧化成 Sn^{4+} , 对锡基钙钛矿太阳电池进行封装可以有效地避免氧气以及水分的渗入, 是提高器件稳定性的可行途径。封装材料应具有良好的加工性能、高透光性以及良好的抗紫外线 (UV) 降解和热氧化性能^[59]。原子层沉积 (ALD) 法已被用于封装钙钛矿层, 提高器件的湿度稳定性^[60]。然而, ALD 工艺价格昂贵, 一定程度上增加了器件制备的成本, 因此不被大范围使用。其他常见的封装方法包括滚压层压 (器件由两块粘合片封装)^[61]、热压封装^[62] 和用紫外 UV 固化环氧树脂封装^[63]。目前, 大多数锡基钙钛矿太阳电池是由带有 UV 固化胶的中空玻璃密封^[64-65], 而大面积器件的封装技术尚待开发。

1.5 锡基钙钛矿器件的稳定性

锡基钙钛矿器件的空气稳定性比铅基钙钛矿器件更差, 主要是 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ 的氧化还原电位较低, 使得 Sn^{2+} 容易氧化为 Sn^{4+} , 并在钙钛矿的晶格中形成锡空位 (V_{Sn}), 从而在价带附近形成陷阱^[66-69]。高密度的锡空位将导致材料严重的 p 型掺杂和有限的载流子扩散长度, 不利于钙钛矿器件的光伏性能。对于 MASnI_3 而言, Sn 原子的 5s 轨道和 I 原子的 5p 轨道反键重叠产生的锡空位形成能低, 导致 V_{Sn} 作为主要的缺陷。而 FA^+ 的离子尺寸较大, 在 FASnI_3 中的 Sn 原子的 5s 轨道和 I 原子的 5p 轨道反键重叠弱于 MASnI_3 , 导致 FASnI_3 中的 V_{Sn} 形成能更高, V_{Sn} 减少^[70-71]。因此, 选择不同的钙钛矿材料组分工程对钙钛矿器件的影响很大。如胍盐 (GA^+) 引入钙钛矿中形成的 $\text{GA}_{0.2}\text{FA}_{0.78}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ 钙钛矿器件 (未封装) 效率在湿度为 60% 的环境中保存 96 h 还能保持 80%, 而对照 FASnI_3 器件效率在同样的环境下保存 2 h 即降为 0^[7]。

在钙钛矿溶液工艺中加入添加剂已成为提高器件性能和稳定性的一种简单方法。为了降低 Sn^{2+} 的氧化, 不同的添加剂被引入到钙钛矿层中, 如卤化锡 (SnX_2) 补偿剂^[30]、还原剂^[55] 等。 SnX_2 添加剂已被广泛用作锡补偿剂, 可以减少钙钛矿薄膜中的锡空位, 从而提高锡基钙钛矿器件的光电转换效率和稳定性。此外, 在锡基钙钛矿溶液中加入还原剂可以有效地抑制 Sn^{2+} 氧化, 提高器件稳定性。同时, 加入一些其他添加剂与钙钛矿之间发生相互作用可以改

善钙钛矿的成核速率,提高钙钛矿器件性能与稳定性^[5,8]。如,在钙钛矿中引入 CDTA 分子,CDTA 可以促进形成具有 Sn-I 骨架的稳定中间相,从而形成无针孔的钙钛矿薄膜。经过 CDTA 处理的器件效率为 10.17%,封装器件在空气中经过 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 可见光 (AM 1.5) 照射 1 000 h 后仍保持原始值的 90% 以上^[8]。

除了钙钛矿层,钙钛矿器件的不同器件结构与电荷传输层的不同选择对于提高钙钛矿稳定性也具有较大的研究意义。由于反向结构制备工艺简单、迟滞效应弱,且反向结构的稳定性更优于正向结构,因此在后期研究中更倾向于选择反向钙钛矿器件^[49]。钙钛矿的稳定性在很大程度上取决于空穴传输层的不同选择,目前 PEDOT:PSS 是研究中常使用的空穴传输材料,但是 PEDOT:PSS 具有吸湿性,这会导致器件在空气中的稳定性下降,因此寻找更适合的空穴传输层材料是增强锡基钙钛矿器件性能和稳定性的必经之路。

2 锡基钙钛矿材料组分工程

锡基钙钛矿 ASnX_3 材料选择不同阳离子 A^+ 和卤素阴离子 X^- ,有助于改善钙钛矿器件光电转换效率和稳定性。

2.1 A^+ 阳离子

2.1.1 三维钙钛矿

位于钙钛矿结构中心的阳离子 A^+ 可以直接影响钙钛矿材料的光电性能。在不同钙钛矿材料中,混合阳离子是一种更有优势的选择^[72-73]。

Ferrare 等人首次在钙钛矿 MASnBr_3 中加入 FA^+ 制备出 $(\text{FA})_{1-x}(\text{MA})_x\text{SnBr}_3$ 混合型锡基钙钛矿材料,当 x 的值从 0 增加到 0.82 时,带隙值从 2.4 eV 不断减小到 1.92 eV^[74]。通过密度泛函理论 (DFT) 计算表明 MA^+ 和 FA^+ 可以影响锡基钙钛矿材料的价带,形成更宽的可调带隙,而对于单一的 $\text{MASnI}_3/\text{MASnBr}_3$ 而言只有 MA^+ 对价态的影响^[75]。 $(\text{FA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{SnI}_3$ 也被作为一种常用锡基钙钛矿材料。当用离子半径更大的 FA^+ 代替 MA^+ 时, $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{SnI}_3$ 的晶格参数增加,随着 FA^+ 含量的增加,钙钛矿材料的带隙也增大,器件的开路电压相应地也会提高,同时 FA^+ 的引入也可以提高钙钛矿薄

膜质量以及减少器件中载流子的复合,使得器件的短路电流密度和填充因子都有增大,获得 8.12% 的器件效率,是 MASnI_3 器件 (4.29%) 的 1.9 倍^[76]。

A^+ 离子除了常用的 FA^+ 和 MA^+ 外,其他有机阳离子也可以组成钙钛矿材料,常见的有乙二胺 (en)^[6,77]、二铵阳离子丙二铵 (PN) 和三甲基二铵 (TN)^[78]、胍离子^[79-80]、碘化丁基铵 (BAI)^[81]、胍盐 (GA^+)^[7]、二甲基铵 (DMA)^[82]、3-苯基-2-丙烯-1-胺 (PPA)^[83]、乙胺盐 (EA^+)^[84] 等。乙二胺 (en) 被引入到 FASnI_3 中生成一种混合的 $\{\text{en}\}\text{FASnI}_3$ 钙钛矿材料。乙二胺进入到三维钙钛矿结构中,钙钛矿结构中的 Sn 原子和 I 原子会有一部分被占据,形成“空洞的钙钛矿”结构。实验数据表明,形成的 $\{\text{en}\}\text{FASnI}_3$ 钙钛矿材料带隙可调,背景载流子密度减少,使得器件的开路电压提高,表现出比 FASnI_3 更加优异的光电性能,效率为 7.14%。而且,未封装的 $\{\text{en}\}\text{FASnI}_3$ 器件表现出更好的稳定性,在空气中保存 60 min 后,在 AM 1.5 G 光照下仍保留初始效率的 50%。而基于 FASnI_3 的器件在放置 20 min 之后,电池已经被完全分解^[77]。紧接着,乙二胺也被引入到 MASnI_3 锡基钙钛矿材料中,同样的形成了一个“空洞结构”,使得钙钛矿薄膜形态和光电性能都得到改善,基于 $\{\text{en}\}\text{MASnI}_3$ 锡基钙钛矿太阳能电池表现出 6.63% 的 PCE,比原始 MASnI_3 器件效率提高 30%,如图 3(a-c) 所示^[6]。因此,在钙钛矿材料中加入合适的原子可以同时有效的提高锡基钙钛矿器件的性能和稳定性。

为了进一步研究三维钙钛矿“空洞结构”对器件性能的影响,研究者在钙钛矿材料中引入更大的原子二铵阳离子丙二铵 (PN) 和三甲基二铵 (TN),发现二铵阳离子的加入并不会影响 FASnI_3 的三维结构。带有 PN 和 TN 的 FASnI_3 钙钛矿薄膜可以抑制 p 型掺杂,降低钙钛矿薄膜缺陷态密度,获得 5.85% 的 PCE,是基于 FASnI_3 钙钛矿器件的两倍^[78]。这个结果表明加入适当的二铵阳离子到锡基钙钛矿材料中,可以成为改善锡基钙钛矿太阳能电池性能的一个有效途径。

根据文献报道,在钙钛矿材料中加入更大体积的铵盐,如二碘化乙二铵 (EDAI_2) 和碘化丁基铵 (BAI) 可以有效地增强 FASnI_3 钙钛矿的光电性能。有机阳离子苯乙胺 (PEA^+)、丁基铵 (BA^+) 等可以结合钙钛矿晶粒形成连续的薄膜,但仍会存在一些孔

洞,在添加 EDAI_2 后,由于二铵阳离子的引入可有效减慢钙钛矿结晶生长速率,促使制备出更加均一、致密的钙钛矿薄膜。同时,有机阳离子也可以抑制 Sn^{2+} 的氧化,这主要是因为钙钛矿表面被更大体积的阳离子占据使其钝化。当在钙钛矿溶液中掺杂 1% EDAI_2 时, $\text{BA}_{0.15}\text{FA}_{0.83}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ 钙钛矿太阳能电池效率达到 7.4%,是 FASnI_3 器件效率的 1.9 倍。更有趣的是,封装的器件在储存 1 462 h 后效率还进一步提升到了 8.9%,表明在将近 1 500 h 后 EDAI_2

可以降低表面缺陷的钝化,减慢晶体变化引起效率的提升,而对照器件 FASnI_3 的效率却在 1 200 h 降为 0^[81]。同课题组成员在锡基钙钛矿材料中添加胍盐(GA^+)代替 FA^+ , GA^+ 的引入可以减少缺陷态密度,抑制锡的氧化。且钙钛矿 $\text{GA}_{0.2}\text{FA}_{0.78}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ 的带隙发生改变与 PEDOT:PSS 能级更加匹配,使得器件的开路电压大幅提高,制备的器件在氮气手套箱中存储 2 000 h 后,最高效率达到了 9.6% (图 3(d-f)),而未添加 GA^+ 的器件效率仅为 7.1%^[7]。

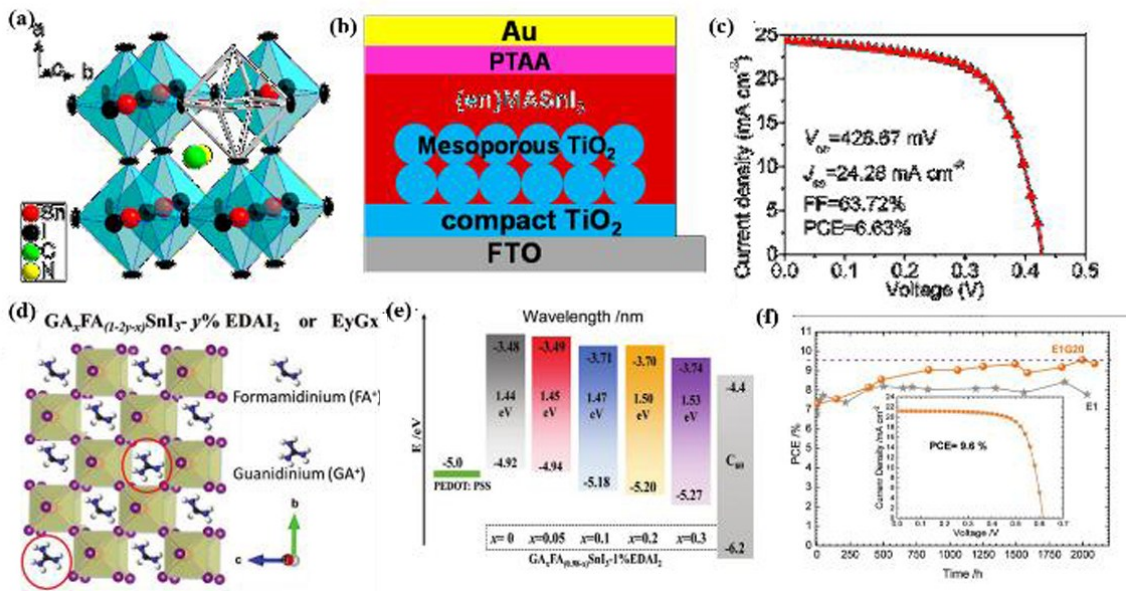


图 3 (a)具有 SnI_2 空位的钙钛矿空洞结构;(b) $\{en\}$ MASnI_3 钙钛矿器件结构;(c) $\{en\}$ MASnI_3 钙钛矿太阳能电池的电流-电压曲线示意图^[6]; (d) $\text{GA}_x\text{FA}_{(1-2-y-x)}\text{SnI}_3-y\%\text{EDAI}_2$ 钙钛矿超晶胞结构;(e) 不同比例 $\text{GA}_x\text{FA}_{(0.98-x)}\text{SnI}_3-1\%\text{EDAI}_2$ ($x=0\sim0.3$) 钙钛矿薄膜的能级图;(f) $\text{GA}_{0.2}\text{FA}_{0.78}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ 钙钛矿器件在 N_2 手套箱中的稳定曲线^[7]

Fig. 3 (a) Schematic view of a hypothetical unit cell of hollow perovskite with SnI_2 vacancy; (b) Perovskite device structure of $\{en\}$ MASnI_3 ; (c) Current-voltage (J - V) curve of $\{en\}$ MASnI_3 solar cell^[6] (Reproduced with permission 1, Copy right 2017, American Chemical Society); (d) Supercell of $\text{GA}_x\text{FA}_{(1-2-y-x)}\text{SnI}_3-y\%\text{EDAI}_2$ perovskite; (e) Potential-energy diagrams of $\text{GA}_x\text{FA}_{(0.98-x)}\text{SnI}_3-1\%\text{EDAI}_2$ films with GAI in varied proportions ($x=0\sim0.3$); (f) Stabilized efficiency of $\text{GA}_{0.2}\text{FA}_{0.78}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ in N_2 glove box^[7] (Reproduced with permission 2, Copy right 2018, Wiley)

最近,乙胺盐(EA^+)和 EDAI_2 被引入钙钛矿中形成 $\{(\text{FA})_{1-x}(\text{EA})_x\}_{0.98}(\text{EDA})_{0.01}\text{SnI}_3$ 混合钙钛矿材料, EA^+ 的引入可以降低钙钛矿层的价带增强钙钛矿/电荷运输层之间的电荷提取,减少电荷载流子的复合。同时,加入 EA^+ 还可以减少钙钛矿中的晶格紊乱,增强电荷载流子的迁移性,获得 13.24% 的效率^[84]。因此,在钙钛矿中混合较大体积的有机铵盐离子可以增强器件性能。

除了有机离子,无机离子 Cs^+ 的加入也是提高混合阳离子钙钛矿器件性能的一种高效方法^[85-86]。Liu 等人研究了 Cs^+ 的掺杂对于锡基钙钛矿器件性能的影响。随着 Cs^+ 的添加,钙钛矿结晶速率降低从而获得更加均一、致密的钙钛矿薄膜。由于 Cs^+ 的离子半径相对较小, Cs^+ 加入常常会使得钙钛矿晶格倾向于聚合。DFT 计算表明 Cs^+ 的引入可以增强 FASnI_3 的几何对称性和热力学稳定性。当加入 8%

的 CsI 后制备的器件效率得到明显地提高, PCE 为 6.08% 且器件的稳定性也得到提升, 在 N_2 中储存了 2 000 h 后保留原始 PCE 的 90%^[87]。

全无机的锡基钙钛矿 $CsSnBr_3$ 材料中, 加入铷离子 (Rb^+) 替代一部分 Cs^+ 形成 $Cs_{1-x}Rb_xSnBr_3$ 钙钛矿材料, 钙钛矿晶体结构从立方体 ($x = 0$) 转变成四角形 ($0.05 \leq x \leq 0.20$) 和正交晶 ($x = 0.30$) 的结构^[88]。随着 Rb^+ 含量的增加, 钙钛矿材料的带隙也明显地蓝移。同时, 稳定性测试显示混合钙钛矿器件化学稳定性得到增强, 这就有希望在光电器件中应用。 Rb^+ 也被加入到 $FASnI_3$ 晶格中, 有利于形成更好的钙钛矿形貌和减少 Sn^{2+} 的氧化, 器件效率从 3.25% 增加到 5.89%^[89]。

总体而言, 许多不同的阳离子都已经被引入到锡基钙钛矿太阳电池的 A 位点上, 使得钙钛矿薄膜的性能如带隙、形貌和稳定性都受到不同程度的影响。因此, 正确选择钙钛矿材料中的阳离子对于进一步提高器件性能是非常重要的。

2.1.2 二维钙钛矿

类似于铅基钙钛矿材料, A^+ 阳离子被体积大的有机铵离子取代, 如溴化氟代苯乙铵 (FPEABr)^[2]、 $PEA^{+[57]}$ 、 $BA^{+[90-92]}$ 、氢碘酸乙胺^[93]、丁胺 (BA)、辛胺 (OA) 和 1-癸胺 (DA)^[94] 等, 三维钙钛矿结构将会变为二维或更低维钙钛矿结构^[95]。通过引入更大体积的分子形成的二维结构通常会在钙钛矿表面形成疏水的有机间隔, 增强对水的抵抗力, 提高器件的稳定性^[96]。与此同时, 二维锡基钙钛矿器件可以获得更高的光电性能, 被证实是光电应用中极好的材料^[97-98]。Cao 等人合成了一系列二维 $FA_2MA_{n-1}SnI_{3n+1}$ 锡基钙钛矿材料 ($n = 1 \sim 5$) 并测试了它们的光电性能^[99]。通过实验结果发现三维钙钛矿薄膜可通过用一定化学计量比的前驱体溶液制得, 然而二维钙钛矿薄膜却很难从类似的前驱体溶液中获得。此外, 二维钙钛矿的溶剂选择也会极大地影响二维钙钛矿薄膜生长的最终方向。当使用 N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂时, 二维钙钛矿薄膜可以垂直于基底生长, 有利于电荷的传输。

为了进一步提高锡基钙钛矿器件性能, Liao 等人将 PEA 引入到三维钙钛矿中形成低维的 $(PEA)_2FA_{n-1}SnI_{3n+1}$ 钙钛矿材料, 随着 PEA 加入量不断增大, 钙钛矿材料从三维变为二维-三维混合物, 再转变成二维钙钛矿材料^[57]。对于二维钙钛矿

而言, 只有加入 20% 的 PEA 能够垂直于基底生长, 有利于提高热力学稳定性。根据 DFT 计算表明二维钙钛矿的稳定性得到增强, 在 N_2 中储存 100 h 后, 保留原始 PCE 的 96%。

三维锡基钙钛矿晶体取向无序, 且不受退火温度影响。而当引入 PEACl 后, 室温下即可形成低分子二维钙钛矿晶体结构和高分子二维钙钛矿晶体结构。随着退火温度上升, 低分子二维晶体结构逐渐下降, 当退火温度升至 100 °C 后, 带有垂直晶体取向的高分子二维晶体结构成为主导相。垂直晶体取向的钙钛矿薄膜更有利于电荷的输送, 器件效率可达 9.1%^[100]。这项研究证明了退火条件在低维锡基钙钛矿晶向调节方面的重要作用。同时研究者也发现在空气/溶液界面易发生结晶作用, 而长链有机阳离子对晶体取向影响更大^[101]。对于三维 $FASnI_3$ 钙钛矿而言, 晶体在前驱体溶液内生长、结核, 产生随机取向微晶。在二维 PEA_2SnI_4 溶液中, 结晶作用始于空气/溶液界面, 但不会发生大量结晶, 这一过程和铅基钙钛矿类似^[102]。对于二维-三维混合样品, $n \geq 24$ 时, 大量结晶仍会导致晶体取向随机分布。当 $n \leq 8$ 时, 大量结晶很大程度被抑制, 空气/溶液界面发生主要成核过程, 产生强取向晶体。该研究使学者对锡基钙钛矿的基本结晶过程有了更深层次的理解。

有研究者将 BA^+ 和 PEA^+ 作为混合大体积阳离子来控制二维锡基钙钛矿的结晶化进程^[92], 发现当只加入 BA^+ 或 PEA^+ 时, 会形成二维中间相, 这种中间相与基底方向平行生长, 导致钙钛矿薄膜成核不均匀。而当 BA^+ 和 PEA^+ 同时引入到钙钛矿中时, 抑制了二维中间相的形成, 形成了垂直基底方向生长的钙钛矿晶体。基于混合 BA^+/PEA^+ 阳离子的器件性能得到很大提升, 效率达到 8.82%。

溴化氟代苯乙铵 (FPEABr) 被加入到 $FASnI_3$ 钙钛矿中来调节二维/三维异质锡基钙钛矿吸收层的微观结构, 基于 FPEABr 的二维相的引入可以诱导三维 $FASnI_3$ 的高度定向生长。基于 $FPEA^+$ 的二维锡基钙钛矿覆盖层可以为不稳定的三维 $FASnI_3$ 晶粒提供保护伞。这种独特的微观结构可以有效地减少 Sn^{2+} 的氧化, 并降低缺陷密度, 从而显著提高器件性能, 达到 14.81% 的高效率, 这项工作为通过构建有效的二维/三维微结构来制备高质量锡基钙钛矿器件提供了思路^[2]。

不同烷基链的长度对二维锡基钙钛矿晶体生长的影响也不同,Liu 等人通过使用不同的烷基胺间隔阳离子(丁胺(BA)、辛胺(OA)和1-癸胺(DA))来研究链长对二维锡基钙钛矿膜的晶体取向和相分布的影响。随着烷基链长度的增加,二维锡基钙钛矿晶体的相分布变得无序且取向较差。较短的烷基链趋向于二维钙钛矿薄膜的垂直晶体生长,有利于抑制 Sn^{2+} 的氧化和有效的电荷传输。因此,在基于 BA^+ 的钙钛矿中应用短烷基链,可以延缓 Sn^{2+} 的氧化过程,从而获得 4.04% 的效率^[94]。该工作为有机间隔基阳离子的构型和大小提供了系统的了解,这将进一步有助于制备高度稳定和高效的无铅钙钛矿太阳能电池。

为了进一步提高二维锡基钙钛矿器件性能和稳定性,在制备二维锡基钙钛矿的过程中往往需要加入添加剂,如甲脒硫氰酸盐(FASCN)^[103]、硫氰酸铵(NH_4SCN)^[104]、氯化铵(NH_4Cl)^[105]等。据文献报道, SCN^- 能与 Sn^{2+} 形成配位,抑制 Sn^{2+} 的氧化,PCE 达 8.17%。含有 FASCN 的器件稳定性更好,在手套箱中存储 1 000 h 后效率为原始 PCE 的 90%^[103]。该研究表明,在锡基钙钛矿材料中加入类卤素离子后可改善器件性能与稳定性。此外,制备分层二维-准二维-三维锡基钙钛矿薄膜时加入 NH_4SCN ,发现 SCN^- 与 SnI_2 之间的相互作用能调节钙钛矿成核及晶体生长过程。因此,二维 PEA_2SnI_4 与准二维 $\text{PEA}_2\text{FASnI}_2\text{I}_7$ 更易在钙钛矿薄膜附近形成。加入 5% NH_4SCN 后,基于分层钙钛矿的器件效率为 9.41%,重现性更高^[104]。

综上所述,研究人员在钙钛矿晶体中加入 PEA^+ 、 BA^+ 和 EA^+ 等有机阳离子,制备二维锡基钙钛矿材料。二维钙钛矿材料表面的有机组分可以保护钙钛矿层,极大地提高锡基钙钛矿材料稳定性。然而,有机阳离子导电性欠佳,可能会抑制电荷传输^[106]。而准二维结构或二维-三维混合结构能将二维结构和三维结构的优势融合,有效地提高锡基钙钛矿太阳能电池的光电转换效率和稳定性。此外,疏水阳离子及钙钛矿晶体取向调整有望助力改善锡基钙钛矿太阳能电池的光电性能。

2.2 X^- 阴离子

X^- 阴离子的选择也会大幅影响钙钛矿器件的光电性能。常用的阴离子为 I^- ,用 Br^- 替换 I^- ,制成

$\text{MASnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 钙钛矿时,由 MASnI_3 转变到 MASnBr_3 ,钙钛矿晶格参数明显收缩,表明钙钛矿材料带隙在不断增大^[3]。 $\text{MASnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 吸收出现明显蓝移,从 954 nm 调节至 577 nm。将 MASnI_3 转变为 MASnBr_3 钙钛矿材料后,相应器件的 V_{oc} 从 0.68 V 升高到 0.88 V。但是由于吸收发生蓝移,导致器件的 J_{sc} 从 $16.30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低至 $8.26 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。添加 Br^- 除了可以提高开路电压还可以增加器件的串联电阻,从而改善器件的填充因子 FF ,基于 MASnIBr_2 器件的 PCE 最高可达 5.73%^[107]。

为提高全无机无铅 CsSnI_3 钙钛矿太阳能电池的开路电压,也可以在 CsSnI_3 中掺杂 Br^- , $\text{CsSnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 钙钛矿晶体结构从正交相变为立方相^[108]。同时,在 CsSnI_3 的晶格中加入 Br^- 后,随着 Br^- 的增多,钙钛矿薄膜的颜色从黑色变为浅棕,这意味着加入 Br^- 可以调节钙钛矿的带隙,加入 Br^- 后钙钛矿太阳能电池的开路电压能从 0.20 V (纯 CsSnI_3) 提高至 0.41 V (CsSnBr_3)。最新的研究中也有将 MABr 加入 FASnI_3 形成 $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 钙钛矿材料,实现了 9.31% 的器件效率^[109]。研究表明, MABr 的加入可调节钙钛矿材料的电子结构,使得钙钛矿层与电荷传输层能级更加匹配,增强载流子传输。

与 Br^- 掺杂类似,制备钙钛矿薄膜时可以加入 Cl^- 提高锡基钙钛矿薄膜的光电性能。Diao 团队制备了 $\text{MASnIBr}_{2-x}\text{Cl}_x$ 混合型锡基钙钛矿薄膜^[110]。由于 I^- 和 Cl^- 的离子半径差距较大,所以无法形成 $\text{MASnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿材料^[111]。 $\text{MASnIBr}_{2-x}\text{Cl}_x$ 混合型锡基钙钛矿材料是在 Br^- 占据一半以上卤素空位 ($x \leq 0.5$) 的条件下,再将少量 Cl^- 引入形成钙钛矿晶格。如果 Br^- 占据较少时就会发生相分离形成 $\text{MASnI}_{3-y}\text{Br}_y$ 和 $\text{MASnBr}_2\text{Cl}_{3-z}$ ($x \geq 1$)。在钙钛矿材料中加入少量 Cl^- 可以抑制电荷复合,延长载流子寿命,基于 $\text{MASnIBr}_{1.8}\text{Cl}_{0.2}$ 的钙钛矿器件最高 PCE 为 3.1%,器件稳定性也得到改善。同时也可以将 Cl^- 引入二维 $(\text{BA})_2\text{SnI}_4$ 钙钛矿中形成 $(\text{BA})_2\text{SnI}_{4-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿材料, $(\text{BA})_2\text{SnI}_{4-x}\text{Cl}_x$ 呈薄片状,随着 Cl^- 的添加量不断增多, Cl^- 促使形成的新成核位点能调整混合钙钛矿的生长过程,钙钛矿形态慢慢由薄片状变为针状^[112]。

锡基钙钛矿材料组分的调整对于提高锡基钙钛矿太阳能电池效率和稳定性起着关键性作用(表 2),

不同组分的选择影响着钙钛矿层的缺陷态、电荷载流子动力学和晶体取向等,如在低维锡基钙钛矿相关研究中,加入更大体积的铵离子能够更有利于钙钛矿的结晶以及提高钙钛矿的稳定性^[113]。此外,锡基钙钛矿中的多位混合可有效结合不同离子的自身优势,有助于提高锡基钙钛矿器件效率与稳定性。

表 2 不同锡基钙钛矿材料性能

Table2 Performance of different Sn-based perovskite materials

	Perovskite materials	Device structure	PCE(%)	Ref.
3D perovskite	FASnI ₃	FTO/ c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /perovskite/spiro-OMeTAD/ Au	2. 10	[30]
	FA _{0.75} MA _{0.25} SnI ₃	ITO/PEDOT:PSS/perovskite/C ₆₀ /BCP/ Ag	8. 12	[76]
	{ en } FASnI ₃	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /perovskite/PTAA/ Au	7. 14	[77]
	{ en } MASnI ₃	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /perovskite/PTAA/ Au	6. 63	[6]
	{ PN } FASnI ₃	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /perovskite/PTAA/ Au	5. 85	[78]
	{ TN } FASnI ₃	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /perovskite/PTAA/ Au	5. 53	[78]
	BA _{0.15} FA _{0.83} EDA _{0.01} SnI ₃	ITO/PEDOT:PSS/perovskite/C ₆₀ /BCP/ Ag	8. 90	[81]
	GA _{0.2} FA _{0.78} EDA _{0.01} SnI ₃	ITO/PEDOT:PSS/perovskite/C ₆₀ /BCP/ Ag	9. 60	[7]
	(FA _{0.9} EA _{0.1}) _{0.98} (EDA) _{0.01} SnI ₃	ITO/PEDOT:PSS/perovskite/C ₆₀ /BCP/ Ag	13. 20	[84]
	Cs _{0.08} FA _{0.92} SnI ₃	TO/PEDOT:PSS/perovskite/C ₆₀ /BCP/ Ag	6. 08	[87]
	Rb _{0.08} FA _{0.92} SnI ₃	ITO/PEDOT:PSS/perovskite/PCBM/BCP/ Ag	5. 89	[89]
	BA ₂ MA ₃ Sn ₄ I ₁₃	ITO/PEDOT:PSS/perovskite/PCBM/LiF/ Al	4. 03	[92]
2D perovskite	(FPEABr) _{0.1} FA _{0.9} I _{2.9}	ITO/PEDOT:PSS/perovskite/ICBA/BCP/ Al	14. 80	[1]
	(PEA) ₂ FA ₈ Sn ₉ I ₂₈	ITO/NiO _x /perovskite/PCBM/ Al	5. 94	[57]
	PEA ₂ FASn ₂ I ₇	ITO/NiO _x /perovskite/PCBM/BCP/ Ag	9. 41	[104]
	PEA _{0.15} FA _{0.85} SnI ₃	ITO/PEDOT:PSS/perovskite/ICBA/BCP/ Ag	12. 40	[9]
	AVA ₂ FA ₄ Sn ₅ I ₁₆	ITO/PEDOT:PSS/perovskite/PCBM/BCP/ Ag	8. 71	[105]
	MASnIBr ₂	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /perovskite/spiro-OMeTAD/ Au	5. 73	[3]
	FASn(Br _{0.25} I _{0.75}) ₃	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /perovskite/spiro-OMeTAD/ Au	5. 50	[107]
X cation	MA _{0.25} FA _{0.75} SnI _{2.75} Br _{0.25}	ITO/PEDOT:PSS/perovskite/PCBM/BCP/ Al	9. 31	[109]
	MASnIBr _{1.8} Cl _{0.2}	FTO/c-TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /perovskite/ C	3. 10	[111]

3 添加剂

3.1 卤化锡 SnX₂锡补偿剂

SnX₂添加剂能够补偿钙钛矿薄膜中的锡空位,改善钙钛矿薄膜形貌^[114]。SnF₂是锡基钙钛矿材料中广泛使用的添加剂。SnF₂的加入不会改变钙钛矿薄膜的晶格参数,这是因为 F⁻半径(0. 133 nm)比 I⁻半径(0. 220 nm)小得多,F⁻的加入不会取代钙钛矿

结构中的 I⁻。
2012 年,Chung 等人首次将 SnF₂加入 CsSnI₃空穴传输材料中^[115],应用于全固态染料敏化太阳能电池^[116]。Kumar 等人在 2014 年首次证明了在 CsSnI₃中添加 SnF₂可以降低 CsSnI₃的本征载流子密度,减少锡空位^[117]。2015 年,同课题组成员在 FASnI₃中掺杂 SnF₂,当 SnF₂掺杂量为 20 mol% 时,Sn⁴⁺含量几乎为 0,表明锡基钙钛矿样品未被氧化。添加 20

mol% SnF_2 的器件短路电流密度从 $2.14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $12.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 获得 2.10% 的器件效率^[30]。

此外, SnF_2 被证明有助于提高锡基钙钛矿晶体的生长。由于 SnF_2 的溶解度有限, 在旋涂过程中 SnF_2 会第一个析出, 析出的 SnF_2 颗粒将创造更多的成核位点, 从而形成更加均匀、致密的钙钛矿薄膜^[118-119]。总结大量的文献发现, 在制备锡基钙钛矿太阳能电池时都会在钙钛矿前驱体溶液中添加 SnF_2 。另外, SnCl_2 也可以作为锡补偿剂^[120], SnCl_2 被添加到 CsSnI_3 中^[121-123], 在钙钛矿表面出现 SnCl_2 , SnCl_2 层可以对钙钛矿层表面起到保护作用, 从而提高 CsSnI_3 钙钛矿表面的稳定性, 提升 CsSnI_3 的性能。

SnI_2 也被用作锡源以补偿缺失的 Sn^{2+} ^[124]。Hatton 等人在 CsSnI_3 钙钛矿前驱体溶液中额外加入一定量的 SnI_2 , 由于 SnI_2 的加入使得 PCBM 电子传输层的 LUMO 能级增加, 制备的器件效率增加一倍^[125]。Heo 等人研究了不同 SnX_2 添加剂对 CsSnI_3 钙钛矿器件效率和稳定性的影响, 发现 SnBr_2 是稳定 β - γ CsSnI_3 相最有效的添加剂, 含 SnBr_2 的器件表现出最高 4.30% 的 PCE。此外, SnX_2 在 CsSnI_3 上形成吸附层表现出表面钝化功能, 其中 SnBr_2 的吸附能最大。因此, SnBr_2 是 CsSnI_3 的合适添加剂, 可提高器件性能和稳定性^[126]。

SnX_2 添加剂已被广泛用作锡补偿剂, 减少钙钛矿薄膜中的锡空位从而提高锡基钙钛矿太阳能电池的光电性能^[127]。其中, SnF_2 在锡基钙钛矿的制备过程中应用最为广泛, 而 SnF_2 的实际效果也要取决于薄膜的组成和制备条件, 尤其是有机溶剂的选择。尽管 SnX_2 添加剂对性能的提高有显著的作用, 但其潜在机理仍有待于进一步深入研究。

3.2 还原剂

在制备锡基钙钛矿薄膜时, 添加适量的还原剂可以有效地抑制 Sn^{2+} 的氧化, 如 Sn 粉^[128]、胍化合物^[129-134]、哌嗪 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$)^[135]、次磷酸 (HPA)^[136]、5-戊酸铵 (5-AVAI)^[137-140]、2,2,2-三氟乙胺盐酸盐 (TFEACl)^[141]、羟基苯盐 (KHQSA)^[142]、磷酸铵 (AHP)^[55]、没食子酸 (GA)^[143] 等。

SnI_2 很容易被空气氧化, 低纯度的 SnI_2 会导致高 p 型掺杂, 极大地影响所制备器件的光伏性能。

Gu 等人首次使用 Sn 粉纯化低纯度的 SnI_2 (99%), 将 Sn 粉添加到钙钛矿前驱体溶液中使溶液中可能存在的 Sn^{4+} 被还原成 Sn^{2+} ^[128]。经 Sn 粉处理后, 钙钛矿器件的最高 PCE 为 6.75%, 开路电压 V_{oc} 为 0.58 V。且未封装的器件显示出良好的稳定性, 在手套箱中储存 860 h 后, 保留了 90% 的原始效率。该项工作为纯化 SnI_2 和提高器件稳定性提供了一种简单有效的方法。

胍是一种公认的还原剂, 曾被用于铜硒碲化镓太阳能电池中^[129]。Song 等人在胍蒸汽的作用下制备 MASnI_3 等钙钛矿薄膜, 测得 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 的比值显著降低, 制备的 MASnI_3 钙钛矿太阳能电池 PCE 为 3.89%^[130]。紧接着, 氢化胍蒸汽被用于制备无机 CsSnI_3 钙钛矿太阳能电池, PCE 达到 4.81%^[131]。实验发现胍蒸汽的还原能力太强, 可能会直接将 Sn^{2+} 还原为金属 Sn, 破坏钙钛矿晶格。为克服此问题, 氯化胍 ($\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$) 被添加到 FASnI_3 钙钛矿前驱体溶液中, 氯化胍可以释放电子抑制 Sn^{2+} 的氧化以及防止 Sn^{2+} 的过度还原。同时, $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 中的氯离子与钙钛矿可以形成中间产物, 从而增加钙钛矿晶粒尺寸。当 $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 掺杂量为 2.5 mol% 时, 钙钛矿太阳能电池 PCE 达到 5.4%, 且含有 $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 的钙钛矿太阳能电池在手套箱中储存 1 000 h 后保留了初始 PCE 的 65%^[132]。近期, 盐酸苯胍 (PHCl) 也被加入到 FASnI_3 薄膜中, 钙钛矿薄膜的晶粒尺寸增大且光滑, 此外 PHCl 的引入可以将载流子寿命从 7.6 ns 提升至 25.6 ns, 有效地抑制了载流子的复合, 器件最高 PCE 为 11.4%, 且稳定性也得到提高。未封装的器件在手套箱中保存 110 天后效率几乎无衰减, 且将器件暴露在含氧环境 10 天后, 可以发现其在短时间内表现出效率恢复特性^[133]。

除了上述几种常见的还原剂, 铵盐也可以作为一种稳定剂引入到 MASnI_3 钙钛矿中增强器件的稳定性, 如 5-戊酸铵 (5-AVAI)^[137]、磷酸铵 (AHP)^[55] 等。5-AVAI 起先被用于铅基钙钛矿中, 通过形成 $(5\text{-AVAI})_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料来提高电荷载流子寿命和器件稳定性^[138]。在 MASnI_3 钙钛矿立方结构中添加 5-AVAI 并不会使钙钛矿结构发生变化, 由于 5-AVAI 的 NH_3^+ 和 MASnI_3 中 SnI_6^{4-} 八面体中的 I⁻ 之间形成的氢键, 使得 MASnI_3 表面形成 5-AVAI 层, 有助于增强钙钛矿薄膜的稳定性^[139]。此

外,由于 5-AVAI 的加入可以提高钙钛矿结晶度和减少电荷复合,器件效率也得到提高^[140]。磷酸铵(AHP)作为添加剂既可以抑制 Sn^{2+} 的氧化,也可以改善钙钛矿薄膜形貌。AHP 中的 $\text{P}=\text{O}$ 键与 SnCl_2 的相互作用可导致 SnCl_2 在钙钛矿薄膜中均匀分散,从而消除相分离。AHP 改性的钙钛矿薄膜具有含量更低的 Sn^{4+} ,表明 AHP 具有还原性,器件的 PCE 为 7.34%,光照稳定性大大增强^[55]。

抗氧化剂没食子酸(GA)以及过量的 SnCl_2 作为添加剂,可以提高 FASnI_3 太阳能电池的性能^[143]。GA 可与 SnCl_2 配位,并在钙钛矿晶粒表面形成均匀分布的复合物。GA 的抗氧化能力来自芳香环上的羟基($-\text{OH}$),以提供氢原子和电子来清除氧^[144]。由于 SnCl_2 或 SnCl_2 -GA 络合物的带隙大于 FASnI_3 薄膜的带隙,钙钛矿晶粒上的 SnCl_2 层可能是实现锡基钙钛矿太阳能电池高性能的阻碍。 SnCl_2 -GA 配合物有更合适的电子性质有利于提高器件性能,GA 引入的器件效率高达 9.03%。此外,由于 SnCl_2 -GA 复合物的抗氧化作用,未封装的 GA 基器件在空气中储存 1 000 h 后可以保持原始效率的 80% 以上,这是迄今为止测得的锡基钙钛矿太阳能电池的最佳空气稳定性。这项工作为锡基钙钛矿太阳能电池中抗氧化剂添加剂的选择提供了指导。

简言之,在锡基钙钛矿前驱体溶液中加入还原剂可以有效地抑制 Sn^{2+} 氧化,提高器件稳定性。锡粉已被证明在锡基器件中是有效的,但许多其他金属的效果尚未测试。胂化合物已广泛应用于锡基钙钛矿中,不仅可以抑制 Sn^{2+} 氧化,还可以将被氧化的 Sn^{4+} 还原为 Sn^{2+} ,但通常有毒,应小心处理^[145]。对于其他一些还原剂,如 KHQSA 和 GA 等,具有较多的 $-\text{OH}$ 基团会带来更高的抗氧化能力和更好的性能改善效果,可以作为设计新型还原剂的一个参考。但是需要注意的是,还原剂通常具有较差的导电性,过多的添加可能会阻止器件中的电荷转移。因此,需要寻找具有更好电荷转移能力的新型还原剂。

3.3 其他添加剂

Sn^{2+} 是一种路易斯(Lewis)酸,加入 Lewis 碱可以与之相互作用形成配合物,可以有效地稳定锡基

钙钛矿结构。 SnF_2 常作为一种锡补偿剂,用于抑制 Sn^{2+} 的氧化,然而,过量的 SnF_2 同时也会导致相分离并损害器件性能^[30]。因此,在钙钛矿前驱体溶液中加入 SnF_2 的同时加入吡啶形成 SnF_2 -吡啶络合物,使 SnF_2 均匀分散,可以制备出致密且无相分离的 FASnI_3 薄膜。此外, SnF_2 -吡啶的结合可以减少钙钛矿中缺陷态密度,从而提高器件的性能,最高 PCE 为 4.8%^[5]。三甲胺(TMA)是一种 Lewis 碱,与 SnF_2 通过 Lewis 酸碱相互作用形成 SnF_2 -TMA 络合物,形成均匀的 FASnI_3 钙钛矿薄膜^[146]。2-氰-3-[5-[4-(二苯基氨基)苯基]-2-噻吩基]-丙烯酸(CDTA)上的供电子三苯胺单元可以在成核过程中产生更稳定的 Lewis 加合物,与 Sn^{2+} 组分形成配位效应。这种配位会降低 FASnI_3 钙钛矿的结晶速率,形成无针孔钙钛矿薄膜。此外,CDTA 分子上芳香环的疏水性可以阻止水分渗透到钙钛矿晶格中,从而减缓 FASnI_3 薄膜的氧化。经过 CDTA 处理的器件效率为 10.17%,认证效率为 9.39%^[8]。

此外,聚合物中的基团与钙钛矿之间存在的氢键等相互作用也可能改善钙钛矿的成核速率。如聚乙烯醇(PVA)可被用来减慢 FASnI_3 钙钛矿的结晶速率^[64]。PVA 分子与碘离子之间形成氢键,氢键的作用会减慢 FASnI_3 薄膜的晶体生长,从而得到均匀的、无孔隙的钙钛矿薄膜。而且晶界上通过氢键相互作用可以抑制碘离子的迁移,从而提高钙钛矿器件的长期稳定性。PVA 中的羟基可以对钙钛矿薄膜进行抗氧化保护作用,将 PVA 本身氧化成醛或羧酸,可以延缓 Sn^{2+} 的氧化,使掺杂 PVA 的器件获得 8.92% 的效率^[64]。

综上所述,添加剂是提高锡基钙钛矿器件效率和稳定性的有效途径(表 3)。含有 Lewis 碱的添加剂可以与 Sn^{2+} 相互作用,减缓锡基钙钛矿的结晶速率,增强钙钛矿的结晶度。此外,含有 Lewis 碱的还原剂也可以作为提高钙钛矿薄膜质量的介质。因此,将还原性和减慢钙钛矿结晶性能结合在一起的添加剂加入到锡基钙钛矿器件中可以获得更好的性能,这将是今后研究的方向。(表 4 为文中试剂中英文名称与缩写)

表 3 不同添加剂对锡基钙钛矿器件稳定性的影响

Table3 Summary of the stability of Sn PSCs with different additives

Perovskite materials	Additive	PCE(%)	Stability	Ref.
CsSnI ₃	SnF ₂	2.02	N ₂ , shelf life, 250 h (100%)	[37]
MASnIBr ₂	SnF ₂	3.70	N ₂ , shelf life, 60 day (80%)	[119]
CsSnI ₃	SnCl ₂	3.56	25% RH, unencapsulated, continuous 1 sun irradiation, 16 h (70%)	[121]
Cs _{0.2} FA _{0.8} SnI ₃	SnF ₂ ,SnCl ₂	10.80	N ₂ , encapsulated, MPPT, 1 000 h (95%)	[123]
CsSnI ₃	SnI ₂	2.76	N ₂ , shelf stability, 10 days (90%)	[125]
CsSnI ₃	SnBr ₂	4.30	40% RH, shelf stability, 100 h (98%)	[126]
FASnI ₃	SnF ₂ ,Sn powder	6.75	N ₂ , unencapsulated, shelf stability, 860 h (90%)	[128]
FASnI ₃	SnF ₂ ,N ₂ H ₅ Cl	5.40	N ₂ , shelf stability, 1 000 h (65%)	[130]
FASnI ₃	SnF ₂ ,PHCl	11.40	N ₂ , unencapsulated, shelf stability, 110 d (100%)	[133]
FASnI ₃	SnF ₂ ,FBH	9.47	20% RH, encapsulated, MPPT, 600 h (93%)	[134]
CsSnI ₃	SnCl ₂ ,piperazine	2.22	40% RH, unencapsulated, continuous 1 sun irradiation, 30 min (40%)	[135]
CsSnIBr ₂	SnF ₂ ,HPA	3.20	20% RH, shelf stability, encapsulated, 77 d (100%)	[31]
FASnI ₃	SnF ₂ ,5-AVAI	7.00	50% RH, encapsulated, MPPT, 100 h (100%)	[140]
FASnI ₃	SnF ₂ ,TFEACl	5.30	Continuous 1 sun irradiation, 350 h (60%)	[141]
FASnI ₃	SnCl ₂ ,KHQSA	6.76	20% RH, unencapsulated, continuous 1 sun irradiation, 16 h (50%)	[142]
FASnI ₃	SnCl ₂ ,AHP	7.34	20% RH, shelf stability, unencapsulated, 500 h (50%)	[55]
FASnI ₃	SnCl ₂ ,GA	9.03	20% RH, shelf stability, unencapsulated, 1 000 h (80%)	[143]
FASnI ₃	SnF ₂ -pyrazine	4.80	Dark under ambient condition, encapsulated, over 100 days (98%)	[5]
FASnI ₃	SnF ₂ ,TMA	7.09	1-month storage in ambient, unencapsulated (80%)	[146]
FASnI ₃	SnF ₂ ,CDTA	10.32	Light soaking under AM 1.5 G (100 mW · cm ⁻²) , 1 000 h (over 90%)	[8]
FASnI ₃	SnF ₂ ,PVA	8.92	400 h of continuous light illumination (100%)	[64]

表 4 文中不同化学试剂中文、英文名称及缩写

Table4 Chinese and English names and abbreviations of different chemical reagents in this paper

Chinese names of the chemical reagents	English names of the chemical reagents	Abbreviations
锡	tin	Sn
氟化锡	tin Fluoride	SnF ₂
吡嗪	pyrazine	
乙二胺	ethylenediamine	en
胍盐	guanidinium	CH ₆ N ₃₊ ,GA ⁺
2-氰-3-[5-[4-(二苯基氨基)苯基]-2-噻吩基]-丙烯酸	2-cyano-3-[5-[4-(diphenylamino)phenyl]-2-thienyl]-propenoic acid	CDTA
溴化氟代苯乙铵	4-fluoro-phenethylammonium bromide	FPEABr
甲铵	methylammonium	MA ⁺
甲脒	formamidine	FA ⁺

氧化铟锡	indium tin oxide	ITO
氟掺杂氧化锡	fluorine doped tin oxide	FTO
二氧化钛	Titanium dioxide	TiO ₂
聚三芳胺	poly[bis(4-phenyl) (2,4,6-trimeth-ylphenyl) amine]	PTAA
2,2′,7,7′-四[N,N-二(4-甲氧基苯基) 氨基] -9,9′-螺二芴	2,2′,7,7′-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine) -9,9′-spirobifluorene	Spiro-MeOTAD
双锂(三氟甲磺酰) 酰亚胺盐	lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide salt	Li-TFSI
4-叔丁基吡啶	4-tert-butylpyridine	TBP
聚(3,4-亚乙基二氧噻吩) 聚苯乙烯磺酸盐	poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : polystyrene sulfonate	PEDOT:PSS
浴铜灵	bathocuproine	BCP
聚乙二醇	polyethylene glycol	PCE
聚[四苯乙炔 3,3′-(((2,2-二苯乙炔-1,1-二基) 双(4,1-苯撑)) 双(氧基)) 双(N,N[-二甲基丙-1-胺]) 四苯基乙炔]	poly[tetraphenylethene 3,3′-(((2,2-diphenylethene-1,1-diyl) bis(4,1-phenylene)) bis(oxy)) bis(N,N-dimethylpro-pan-1-amine) tetraphenylethene]	PTN-Br
聚(乙炔-醋酸乙烯酯)	poly (vinyl acetate)	EVA
氧化铌	niobium oxide	Nb ₂ O ₅
富勒烯	fullerenes	C ₆₀
苯基-C61-丁酸甲酯	phenyl-C61-butyrlic acid methyl ester	PCBM
茛-C60 双加合物	indene-C60 bisadduct	ICBA
四苯三胺	tetrakis-triphenylamine	TPE
硫氰酸铜	(1,2-Dihydroacenaphthylen-5-yl) boronic acid	CuSCN
丙二铵	propylene diammonium	PN
三甲基二铵	trimethyldiammonium	TN
碘化丁基铵	butylammonium iodide	BAI
二甲基铵	dimethylammonium	DMA
3-苯基-2-丙烯-1-胺	3-Phenyl-2-propen-1-amine	PPA
乙胺盐	ethylamine salt	EA ⁺
二碘化乙二铵	ethylenediammonium Diiodide	EDAI ₂
苯乙胺	phenethylamine	PEA
铷	rubidium	Rb
辛胺	octylamine	OA
1-癸胺	1-Decylamine	DA
甲脒硫氰酸盐	formamidine thiocyanate	FASCN
硫氰酸铵	ammonium thiocyanate	NH ₄ SCN
氯化铵	ammonium chloride	NH ₄ Cl

哌嗪	piperazine	C ₄ H ₁₀ N ₂
次磷酸	hypophosphorous acid	HPA
5-戊酸铵	5-ammonium valeric acide iodide	5-AVAI
2,2,2-三氟乙胺盐酸盐	2,2,2-Trifluoroethylaminehydrochloride	TFEACl
羟基苯盐	hydroquinone sulfonic acid	KHQSA
磷酸铵	ammonium phosphate	AHP
没食子酸	gallic acid	GA
三甲胺	trimethylamine	TMA
聚乙烯醇	polyvinyl alcohol	PVA

4 结论与展望

尽管锡基钙钛矿太阳电池光电转换效率已经超过 14%,但器件效率和稳定性远远不及铅基钙钛矿太阳电池。其主要原因是 Sn²⁺的不稳定和锡基钙钛矿薄膜质量较差。本文从器件结构、钙钛矿组分工程、添加剂等方面分析了近几年锡基钙钛矿太阳电池的发展,旨在通过优化钙钛矿组成、器件结构、添加剂等方法提高钙钛矿器件性能和稳定性,从而获得高效稳定的锡基钙钛矿太阳电池。

对于钙钛矿的组成材料而言,选择不同 A⁺阳离子不仅能够改善锡基钙钛矿薄膜的形态,还可以提高器件的长期稳定性。例如,将更大的阳离子 FPEA⁺、PEA⁺、BA⁺、GA⁺等引入到三维锡基钙钛矿中,二维相的引入可以诱导三维 FASnI₃的高度定向生长,形成二维或者二维-三维混合钙钛矿材料,有效地调整钙钛矿带隙以及提高器件的稳定性。同时,X⁻阴离子的不同选择也会影响钙钛矿薄膜的性能,在钙钛矿晶格中加入 Cl⁻或者 Br⁻可以调节钙钛矿带隙和降低背景载体密度,从而获得更好的器件性能。

在器件设计时,应选择更适合锡基钙钛矿层的电荷传输层,如用茚-C60 双加合物代替传统的 PCBM 作为电子传输层。对于空穴传输层而言,大部分报道的都是 PEDOT:PSS,而 PEDOT:PSS 的吸湿性不利于器件的长期稳定,因此研发更适合的空穴传输层可以有效地提高锡基钙钛矿器件性能。为了抑制 Sn²⁺的氧化,往往需要在钙钛矿材料中加入添加剂,如,加入还原剂没食子酸、SnCl₂,器件稳定性将得到大幅度提高,在已报道实验中已经取得较好的结果,但是还远远达不到商业化的要求。为了

实现高效率且大规模器件生产,需要寻找更佳的安全性方案。

钙钛矿材料对环境的影响也是今后研究关注的重点内容。锡是一种重金属,尚未被归类为有毒金属。而锡基钙钛矿遇水会分解生成高浓度的氢碘酸和其他的可溶性物质,这些物质都是有毒的,对环境有害。因此,必须系统地研究锡基钙钛矿在某些特定环境中的毒性。在钙钛矿太阳电池的研究中,仍以铅基钙钛矿器件为主,而铅的毒性制约着产业化的生产,因此选择无铅钙钛矿材料替代是必然结果。

参考文献:

[1] NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart. Photovoltaic Research. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.

[2] Yu B B, Chen Z H, Zhu Y D, et al. Heterogeneous 2D/3D Tin-Halides Perovskite Solar Cells with Certified Conversion Efficiency Breaking 14% [J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2102055.

[3] Chen Z, Wang J J, Ren Y H, et al. Schottky Solar Cells Based on CsSnI₃ Thin-Films [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101: 093901.

[4] Noel N K, Stranks S D, Abate A, et al. Lead-free Organic-Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7: 3061-3068.

[5] Lee S J, Shin S S, Kim Y C, et al. Fabrication of Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells Through SnF₂-Pyrazine Complex [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138: 3974-3977.

[6] Ke W J, Stoumpos C C, Spanopoulos I, et al. Efficient Lead-Free Solar Cells Based on Hollow {en} MASnI₃ Per-

- ovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 14800–14806.
- [7] Ke W J, Stoumpos C C, Kanatzidis M G, et al. “Unlead-ed” Perovskites: Status Quo and Future Prospects of Tin-Based Perovskite Solar Cells [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1803230.
- [8] Wu T H, Liu X, He X, Efficient and Stable Tin-Based Perovskite Solar Cells by Introducing π -conjugated Lewis Base [J]. *Science China-Chemistry*, 2020, 63: 107–115.
- [9] Jiang X Y, Wang F, Wei Q, et al. Ultra-high Open-Circuit Voltage of Tin Perovskite Solar Cells Via an Electron Transporting Layer Design [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1245.
- [10] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, et al. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells [J]. *Nature*, 2015, 517: 476–480.
- [11] Liao W Q, Zhao D W, Yu Y, et al. Fabrication of Efficient Low-Bandgap Perovskite Solar Cells by Combining Formamidinium Tin Iodide with Methylammonium Lead Iodide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 12360–12363.
- [12] Zhao D W, Yu Y, Wang C L, et al. Low-Bandgap Mixed Tin-Lead Iodide Perovskite Absorbers with Long Carrier Lifetimes for All-Perovskite Tandem Solar Cells [J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 1–7.
- [13] Seok S I, Gratzel M, Park N G. Methodologies toward Highly Efficient Perovskite Solar Cells [J]. *Small*, 2018, 14: 1704177.
- [14] Green M A, Anita H B, Snaith H J. The Emergence of Perovskite Solar Cells [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8: 506–514.
- [15] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 982–988.
- [16] Goldschmidt V M. Die Gesetze der Krystallochemie [J]. *Naturwissenschaften*, 1926, 14: 477–485.
- [17] Johnston M B, Herz L M. Hybrid Perovskites for Photovoltaics: Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49: 146–154.
- [18] Park N G. Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology [J]. *Materials Today*, 2015, 18: 65–72.
- [19] Shi D, Adinolfi V, Comin R, Low Trap-State Density and Long Carrier Diffusion in Organolead Trihalide Perovskite Single Crystals [J]. *Science*, 2015, 347: 519–522.
- [20] Yin W J, Shi T T, Yan Y F, et al. Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 4653–4658.
- [21] Tang G Q, You P, Tai Q D, et al. Performance Enhancement of Perovskite Solar Cells Induced by Lead Acetate as an Additive [J]. *Solar Rrl*, 2018, 2: 1800066.
- [22] Liu C K, Tai Q D, Wang N X, et al. Sn-Based Perovskite for Highly Sensitive Photodetectors [J]. *Advanced Science*, 2019, 6: 1900751.
- [23] Xie C, Liu C K, Loi H L, et al. Perovskite-Based Phototransistors and Hybrid Photodetectors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30: 1903907.
- [24] Xie C, You P, Liu Z K, et al. Ultrasensitive Broadband Phototransistors Based on Perovskite/Organic-Semiconductor Vertical Heterojunctions [J]. *Light-Science & Applications*, 2017, 6: e17023–e17023.
- [25] Li B, Chang B H, Pan L, et al. Tin-Based Defects and Passivation Strategies in Tin-Related Perovskite Solar Cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5: 3752–3772.
- [26] Fu Q X, Tang X L, Tan L C, et al. Versatile Molybdenum Isopropoxide for Efficient Mesoporous Perovskite Solar Cells: Simultaneously Optimized Morphology and Interfacial Engineering [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 15089–15095.
- [27] Binek A, Hanusch F C, Docampo P, et al. Stabilization of the Trigonal High-Temperature Phase of Formamidinium Lead Iodide. [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6: 1249–1253.
- [28] Zeng L H, Chen Q M, Zhang Z X, et al. Multilayered PdSe₂/Perovskite Schottky Junction for Fast, Self-Powered, Polarization-Sensitive, Broadband Photodetectors, and Image Sensor Application [J]. *Advanced Science*, 2019, 6: 1901134.
- [29] Shi T T, Zhang H S, Meng W W, et al. Effects of Organic Cations on The Defect Physics of Tin Halide Perovskites [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 15124–15129.
- [30] Koh T M, Krishnamoorthy T, Yantara N, et al. Formamidinium Tin-Based Perovskite with Low E_g for Photovoltaic Applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 14996–15000.
- [31] Li W Z, Li J W, Li J L, et al. Addictive-Assisted Construction of All-Inorganic CsSnIBr₂ Mesoscopic Perovskite Solar Cells with Superior Thermal Stability up to 473 K [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 17104–

- 17110.
- [32] Ye T, Wang X Z, Wang K, et al. Localized Electron Density Engineering for Stabilized B- γ CsSnI₃-Based Perovskite Solar Cells with Efficiencies >10% [J]. ACS Energy Letters, 2021, 6: 1480–1489.
- [33] Kontos A G, Kaltzoglou A, Siranidi E, et al. Structural Stability, Vibrational Properties, and Photoluminescence in CsSnI₃ Perovskite upon the Addition of SnF₂ [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56: 84–91.
- [34] Qiu X F, Cao B Q, Yuan S, et al. From Unstable CsSnI₃ to Air-stable Cs₂SnI₆: A Lead-Free Perovskite Solar Cell Light Absorber with Bandgap of 1.48 eV and High Absorption Coefficient [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 159: 227–234.
- [35] Shum K, Chen Z, Qureshi J, et al. Synthesis and Characterization of CsSnI₃ Thin Films [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96: 221903.
- [36] Yu C L, Ren Y H, Chen Z, et al. First-Principles Study of Structural Phase Transitions in CsSnI₃ [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114: 163505.
- [37] Kumar M H, Dharani S, Leong W L, et al. Halide Perovskite Solar Cells with High Photocurrents Realized Through Vacancy Modulation. [J]. Advanced Materials, 2014, 26: 7122–7127.
- [38] Chen J Z, Park N G. Causes and Solutions of Recombination in Perovskite Solar Cells [J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1803019.
- [39] Chen J Z, Park N G. Inorganic Hole Transporting Materials for Stable and High Efficiency Perovskite Solar Cells. [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122: 14039–14063.
- [40] Meng L, You J B, Guo T-F, et al. Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells. [J]. Accounts of Chemical Research, 2016, 49: 155–165.
- [41] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% [J]. Scientific Reports, 2012, 2: 1–7.
- [42] Ke W J, Xiao C X, Wang C L, et al. Employing Lead Thiocyanate Additive to Reduce the Hysteresis and Boost the Fill Factor of Planar Perovskite Solar Cells [J]. Advanced Materials, 2016, 28: 5214–5221.
- [43] You P, Li G J, Tang G Q, et al. Ultrafast Laser-Annealing of Perovskite Films for Efficient Perovskite Solar Cells [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13: 1187–1196.
- [44] Jiang Q, Chu Z, Wang P Y, et al. Planar-Structure Perovskite Solar Cells with Efficiency beyond 21% [J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1703852.
- [45] Ma L, Hao F, Stoumpos C C, et al. Carrier Diffusion Lengths of over 500 nm in Lead-Free Perovskite CH₃NH₃SnI₃ Films [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138: 14750–14755.
- [46] Hamada K, Tanaka R, Kamarudin M A, et al. Enhanced Device Performance with Passivation of the TiO₂ Surface Using a Carboxylic Acid Fullerene Monolayer for a SnPb Perovskite Solar Cell with a Normal Planar Structure [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 17776–17782.
- [47] Ke W J, Priyanka P, Vegiraju S, et al. Dopant-Free Tetraakis-Triphenylamine Hole Transporting Material for Efficient Tin-Based Perovskite Solar Cells. [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140: 388–393.
- [48] Liu T H, Chen K, Hu Q, et al. Inverted Perovskite Solar Cells: Progresses and Perspectives [J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6: 1600457.
- [49] Wang N, Zhou Y Y, Ju M G, et al. Heterojunction-Depleted Lead-Free Perovskite Solar Cells with Coarse-Grained B- γ -CsSnI₃ Thin Films [J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6: 1601130.
- [50] Liao W Q, Zhao D W, Yu Y, et al. Lead-Free Inverted Planar Formamidinium Tin Triiodide Perovskite Solar Cells Achieving Power Conversion Efficiencies up to 6.22% [J]. Advanced Materials, 2016, 28: 9333–9340.
- [51] Liu X, Wang Y B, Xie F X, et al. Improving the Performance of Inverted Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells by Reducing the Energy-Level Mismatch [J]. ACS Energy Letters, 2018, 3: 1116–1121.
- [52] Liu C, Tu J, Hu X T, et al. Enhanced Hole Transportation for Inverted Tin-Based Perovskite Solar Cells with High Performance and Stability [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29: 1808059.
- [53] Liu G L, Liu C, Lin Z J, et al. Regulated Crystallization of Efficient and Stable Tin-Based Perovskite Solar Cells via a Self-Sealing Polymer [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 14049–14056.
- [54] Yokoyama T, Nishitani Y, Miyamoto Y, et al. Improving the Open-Circuit Voltage of Sn-Based Perovskite Solar Cells by Band Alignment at the Electron Transport Layer/Perovskite Layer Interface [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 27131–27139.

- [55] Cao J P, Tai Q D, You P, et al. Enhanced Performance of Tin-based Perovskite Solar Cells Induced by an Ammonium Hypophosphite Additive [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 26580–26585.
- [56] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, et al. Lead-Free Solid-State Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8: 489–494.
- [57] Liao Y Q, Liu H F, Zhou W J, et al. Highly Oriented Low-Dimensional Tin Halide Perovskites with Enhanced Stability and Photovoltaic Performance [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 6693–6699.
- [58] Lanzetta L, Webb T, Zibouche N, et al. Degradation Mechanism of Hybrid Tin-Based Perovskite Solar Cells and the Critical Role of Tin (IV) Iodide [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 2853.
- [59] Uddin A, Upama M B, Yi H M, et al. Encapsulation of Organic and Perovskite Solar Cells: A Review [J]. *Coatings*, 2019, 9: 65.
- [60] Koushik D, Verhees W J H, Kuang Y, et al. High-efficiency Humidity – Stable Planar Perovskite Solar Cells Based on Atomic Layer Architecture [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10: 91–100.
- [61] Tanenbaum D M, Dam H F, Jørgensen M, et al. Edge Sealing for Low Cost Stability Enhancement of Roll-to-Roll Processed Flexible Polymer Solar Cell Modules [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 97: 157–163.
- [62] Kim N, Potscavage W J, Sundaramoorthi A, et al. A Correlation Study between Barrier Film Performance and Shelf Lifetime of Encapsulated Organic Solar Cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 2: 140–146.
- [63] Han Y, Meyer S, Dkhissi Y, et al. Degradation Observations of Encapsulated Planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells at High Temperatures and Humidity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 8139–8147.
- [64] Meng X Y, Lin J B, Liu X, et al. Highly Stable and Efficient FASnI_3 -Based Perovskite Solar Cells by Introducing Hydrogen Bonding [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1903721.
- [65] Jokar E, Chien C H, Tsai C M, et al. Robust Tin-Based Perovskite Solar Cells with Hybrid Organic Cations to Attain Efficiency Approaching 10% [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1804835.
- [66] Tai Q D, Cao J P, Wang T Y, et al. Recent Advances Toward Efficient and Stable Tin-Based Perovskite Solar Cells [J]. *EcoMaterials*, 2019, 1: e12004.
- [67] Ball J M, Petrozza A. Defects in Perovskite-Halides and Their Effects in Solar Cells [J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16149.
- [68] Giorgi G, Fujisawa J I, Segawa H, et al. Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4: 4213–4216.
- [69] Wong A B, Bekenstein Y, Kang J, et al. Strongly Quantum Confined Colloidal Cesium Tin Iodide Perovskite Nanoplates: Lessons for Reducing Defect Density and Improving Stability [J]. *Nano Letters*, 2018, 18: 2060–2066.
- [70] Chen Y H, Zhou H P. Defects Chemistry in High-Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells [J]. *Applied Physics*, 2020, 128: 060903.
- [71] Gao F, Zhao Y, Zhang X W, et al. Recent Progresses on Defect Passivation toward Efficient Perovskite Solar Cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10: 1902650.
- [72] Chen B, Rudd P N, Yang S, et al. Imperfections and Their Passivation in Halide Perovskite Solar Cells [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48: 3842–3867.
- [73] Pellet N, Gao P, Gregori G, et al. Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting [J]. *Angewandte Chemie – International Edition*, 2014, 126: 3215–3221.
- [74] Ferrara C, Patrini M, Pisanu A, et al. Wide Band-Gap Tuning in Sn-based Hybrid Perovskites Through Cation Replacement: the $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnBr}_3$ Mixed System [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 9391–9395.
- [75] Ma Z Q, Pan H, Wong P K. A First-Principles Study on the Structural and Electronic Properties of Sn-Based Organic-Inorganic Halide Perovskites [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45: 5956–5966.
- [76] Zhao Z R, Gu F D, Li Y L, et al. Mixed-Organic-Cation Tin Iodide for Lead-Free Perovskite Solar Cells with an Efficiency of 8.12% [J]. *Advanced Science*, 2017, 4: 1700204.
- [77] Ke W J, Stoumpos C C, Zhu M H, et al. Enhanced Photovoltaic Performance and Stability with a New Type of Hollow 3D Perovskite $\{en\}$ FASnI_3 [J]. *Science Advances*, 2017, 3: e1701293.
- [78] Ke W J, Stoumpos C C, Spanopoulos I, et al. Diammonium Cations in the FASnI_3 Perovskite Structure Lead to Lower Dark Currents and More Efficient Solar Cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3: 1470–1476.
- [79] Tsarev S, Boldyreva A G, Luchkin S Y, et al. Hydrazini-

- um-Assisted Stabilisation of Methylammonium Tin Iodide for Lead-Free Perovskite Solar Cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 21389–21395.
- [80] Li F Z, Zhang C S, Huang J H, et al. A Cation-Exchange Approach for the Fabrication of Efficient Methylammonium Tin Iodide Perovskite Solar Cells [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58: 6688–6692.
- [81] Jokar E, Chien C H, Fathi A, et al. Slow Surface Passivation and Crystal Relaxation with Additives to Improve Device Performance and Durability for Tin-based Perovskite Solar Cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11: 2353–2362.
- [82] Pisanu A, Speltini A, Quadrelli P, et al. Enhanced Air-Stability of Sn-Based Hybrid Perovskites Induced by Dimethylammonium (DMA): Synthesis, Characterization, Aging, Hydrogen Photogeneration of the $\text{MA}_{1-x}\text{DMA}_x\text{SnBr}_3$ System [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7: 7020–7026.
- [83] Ran C X, Gao W Y, Li J R, et al. Conjugated Organic Cations Enable Efficient Self-Healing FASnI_3 Solar Cells [J]. *Joule*, 2019, 3: 3072–3087.
- [84] Nishimura K, Kamarudin M A, Hirotani D, et al. Lead-Free Tin-Halide Perovskite Solar Cells with 13% Efficiency [J]. *Nano Energy*, 2020, 74: 104858.
- [85] Li Z, Yang M J, Park J S, et al. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 284–292.
- [86] Konstantakou M, Stergiopoulos T. A Critical Review on Tin Halide Perovskite Solar Cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 11518.
- [87] Gao W Y, Ran C X, Li J R, et al. Robust Stability of Efficient Lead-Free Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells Realized by Structural Regulation [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9: 6999–7006.
- [88] Bernasconi A, Rizzo A, Listorti A, et al. Synthesis, Properties, and Modeling of $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SnBr}_3$ Solid Solution: A New Mixed-Cation Lead-Free All-Inorganic Perovskite System [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31: 3527–3533.
- [89] Khadka D B, Shirai Y, Yanagida M, et al. Attenuating the Defect Activities with a Rubidium Additive for Efficient and Stable Sn-Based Halide Perovskite Solar Cells [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8: 2307–2313.
- [90] Qiu J, Xia Y D, Chen Y H, et al. Management of Crystallization Kinetics for Efficient and Stable Low-Dimensional Ruddlesden-Popper (LDRP) Lead-Free Perovskite Solar Cells [J]. *Advanced Science*, 2019, 6: 1800793.
- [91] Xia Y D, Ran C X, Chen Y H, et al. Management of Perovskite Intermediates for Highly Efficient Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 3193–3202.
- [92] Qiu J, Xia Y D, Zheng Y T, et al. 2D Intermediate Suppression for Efficient Ruddlesden-Popper (RP) Phase Lead-Free Perovskite Solar Cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4: 1513–1520.
- [93] Shao S Y, Dong J J, Duim H, et al. Enhancing the Crystallinity and Perfecting the Orientation of Formamidinium Tin Iodide for Highly Efficient Sn-Based Perovskite Solar Cells [J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 810–816.
- [94] Li F M, Xie Y R, Hu Y C, et al. Effects of Alkyl Chain Length on Crystal Growth and Oxidation Process of Two-Dimensional Tin Halide Perovskites [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5: 1422–1429.
- [95] Stoumpos C C, Cao D H, Clark D J, et al. Ruddlesden-Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 2852–2867.
- [96] Smith I C, Hoke E T, Ibarra D S, et al. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53: 11232–11235.
- [97] Cao D H, Stoumpos C C, Farha O K, et al. 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 7843–7850.
- [98] Loi H L, Cao J P, Guo X Y, et al. Gradient 2D/3D Perovskite Films Prepared by Hot-Casting for Sensitive Photodetectors [J]. *Advanced Science*, 2020, 7: 2000776.
- [99] Cao J P, Yan F. Recent Progress in Tin-Based Perovskite Solar Cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14: 1286–1325.
- [100] Li M, Zuo W-W, Yang Y-G, et al. Tin Halide Perovskite Films Made of Highly Oriented 2D Crystals Enable More Efficient and Stable Lead-free Perovskite Solar Cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5: 1923–1929.
- [101] Dong J J, Shao S Y, Kahmann S, et al. Mechanism of Crystal Formation in Ruddlesden-Popper Sn-Based Perovskites [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30: 2001294.
- [102] Chen A Z, Shiu M, Ma J H, et al. Origin of Vertical Orientation in Two-Dimensional Metal Halide Perovskites

- and Its Effect on Photovoltaic Performance [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1336.
- [103] Kim H, Lee Y H, Lyu T, et al. Boosting the Performance and Stability of Quasi-Two-Dimensional Tin-Based Perovskite Solar Cells Using the Formamidinium Thiocyanate Additive [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 18173–18182.
- [104] Wang F, Jiang X Y, Chen H, et al. 2D-Quasi-2D-3D Hierarchy Structure for Tin Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability [J]. *Joule*, 2018, 2: 2732–2743.
- [105] Xu H Y, Jiang Y Z, He T W, et al. Orientation Regulation of Tin-Based Reduced-Dimensional Perovskites for Highly Efficient and Stable Photovoltaics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: 1807696.
- [106] Park I H, Chu L, Leng K, et al. Highly Stable Two-Dimensional Tin(II) Iodide Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Based on Stilbene Derivative [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: 1904810.
- [107] Lee S J, Shin S S, Im J, et al. Reducing Carrier Density in Formamidinium Tin Perovskites and Its Beneficial Effects on Stability and Efficiency of Perovskite Solar Cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3: 46–53.
- [108] Sabba D, Mulmudi H K, Prabhakar R R, et al. Impact of Anionic Br-Substitution on Open Circuit Voltage in Lead Free Perovskite ($\text{CsSnI}_{3-x}\text{Br}_x$) Solar Cells [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 1763–1767.
- [109] Yu B B, Liao M, Zhu Y D, et al. Oriented Crystallization of Mixed-Cation Tin Halides for Highly Efficient and Stable Lead-Free Perovskite Solar Cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30: 2002230.
- [110] Tsai C M, Mohanta N, Wang C Y, et al. Formation of Stable Tin Perovskites Co-crystallized with Three Halides for Carbon-Based Mesoscopic Lead-Free Perovskite Solar Cells [J]. *Angewandte Chemie – International Edition*, 2017, 56: 13819–13823.
- [111] Koji Y, Kyosuke N, Yonosuke T, et al. Tunable Perovskite Semiconductor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ (X: Cl, Br, or I) Characterized by X-ray and DTA [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2011, 84: 926–932.
- [112] Wang J, Shen H Z, Li W C, et al. The Role of Chloride Incorporation in Lead-Free 2D Perovskite $(\text{BA})_2\text{SnI}_4$: Morphology, Photoluminescence, Phase Transition, and Charge Transport [J]. *Advanced Science*, 2019, 6: 1802019.
- [113] Xu Q L, Yang D W, Lv J, et al. Perovskite Solar Absorbers: Materials by Design [J]. *Small Methods*, 2018, 2: 1700316.
- [114] Milot R L, Klug M T, Davies C L, et al. The Effects of Doping Density and Temperature on the Optoelectronic Properties of Formamidinium Tin Triiodide Thin Films [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1804506.
- [115] Chung I, Song J H, Im J, et al. CsSnI_3 : Semiconductor or Metal High Electrical Conductivity and Strong Near-Infrared Photoluminescence from a Single Material. High Hole Mobility and Phase-Transitions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 8579–8587.
- [116] Chung I, Lee B, He J Q, et al. All-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency [J]. *Nature*, 2012, 485: 486–489.
- [117] Hartmann C, Gupta S, Bendikov T, et al. Impact of SnF_2 Addition on the Chemical and Electronic Surface Structure of CsSnBr_3 [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 12353–12361.
- [118] Li W Z, Fan J D, Li J W, et al. Controllable Grain Morphology of Perovskite Absorber Film by Molecular Self-Assembly toward Efficient Solar Cell Exceeding 17% [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137: 10399–10405.
- [119] Xiao M, Gu S, Zhu P C, et al. Tin-Based Perovskite with Improved Coverage and Crystallinity through Tin-Fluoride-Assisted Heterogeneous Nucleation [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6: 1700615.
- [120] Oda C E, Ingle J D. Speciation of Mercury with Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry by Selective Reduction [J]. *Analytical Chemistry*, 1981, 53: 2305–2309.
- [121] Marshall K P, Walker M, Walton R I. Enhanced Stability and Efficiency in Hole-Transport-Layer-Free CsSnI_3 Perovskite Photovoltaics [J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16178.
- [122] Shao Y C, Yuan Y B, Huang J S. Correlation of Energy Disorder and Open-Circuit Voltage in Hybrid Perovskite Solar Cells [J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 15001.
- [123] Liu X, Wang Y B, Wu T, et al. Efficient and Stable Tin Perovskite Solar Cells Enabled by Amorphous-Polycrystalline Structure [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2678.
- [124] Marshall K P, Walton R I, Hatton R A. Tin Perovskite/Fullerene Planar Layer Photovoltaics: Improving the Efficiency and Stability of Lead-Free Devices [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 11631–11640.
- [125] He Y J, Chen H Y, Hou J H, et al. Indene- C_{60} Bisad-

- duct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 1377-1382.
- [126] Heo J H, Kim J, Kim H, et al. Roles of SnX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) Additives in Tin-Based Halide Perovskites toward Highly Efficient and Stable Lead-Free Perovskite Solar Cells [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9: 6024-6031.
- [127] Gu F D, Wang C B, Zhao Z R, et al. Tin(II) Acetylacetonate as a New Type of Tin Compensator Additive for Tin-Based Perovskite Solar Cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 37, 44157-44164.
- [128] Gu F D, Ye S Y, Zhao Z R, et al. Improving Performance of Lead-Free Formamidinium Tin Triiodide Perovskite Solar Cells by Tin Source Purification [J]. *Solar Rrl*, 2018, 2: 1800136.
- [129] Bob B, Lei B, Chung C- C, et al. The Development of Hydrazine-Processed $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ Solar Cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2: 504-522.
- [130] Song T B, Yokoyama T, Stoumpos C C, et al. Importance of Reducing Vapor Atmosphere in the Fabrication of Tin-Based Perovskite Solar Cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 836-842.
- [131] Song T B, Yokoyama T, Aramaki S, et al. Performance Enhancement of Lead-Free Tin-Based Perovskite Solar Cells with Reducing Atmosphere-Assisted Dispersible Additive [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2: 897-903.
- [132] Wang T Y, Yan F. Reducing Agents for Improving the Stability of Sn-Based Perovskite Solar Cell [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2020, 15: 1524-1535.
- [133] Wang C B, Gu F D, Zhao Z R, et al. Self-Repairing Tin-Based Perovskite Solar Cells with a Breakthrough Efficiency Over 11% [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 1907623.
- [134] He X, Wu T H, Liu X, et al. Highly Efficient Tin Perovskite Solar Cells Achieved in a Wide Oxygen Concentration Range [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 2760-2768.
- [135] Song T B, Yokoyama T, Logsdon J, et al. Piperazine Suppresses Self-Doping in CsSnI_3 Perovskite Solar Cells [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1: 4221-4226.
- [136] Zhang W, Pathak S, Sakai N, et al. Enhanced Optoelectronic Quality of Perovskite Thin Films with Hypophosphorous Acid for Planar Heterojunction Solar Cells [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 10030.
- [137] Hoshi H, Shigeeeda N, Dai T. Improved Oxidation Stability of Tin Iodide Cubic Perovskite Treated by 5-ammonium Valeric Acid Iodide [J]. *Materials Letters*, 2016, 183: 391-393.
- [138] Hashmi S G, Martineau D, Li X, et al. Air Processed Inkjet Infiltrated Carbon Based Printed Perovskite Solar Cells with High Stability and Reproducibility [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2: 1600183.
- [139] Mei A, Li X, Liu L F, et al. A Hole-Conductor-Free, Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cell with High Stability [J]. *Science*, 2014, 345: 295-298.
- [140] Kayesh M E, Matsuishi K, Kaneko R, et al. Coadditive Engineering with 5-Ammonium Valeric Acid Iodide for Efficient and Stable Sn Perovskite Solar Cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4: 278-284.
- [141] Yu B B, Xu L M, Liao M, et al. Synergy Effect of Both 2,2,2-Trifluoroethylamine Hydrochloride and SnF_2 for Highly Stable $\text{FASn}_{1-x}\text{Cl}_x$ Perovskite Solar Cell [J]. *Solar Rrl*, 2019, 3: 1800290.
- [142] Tai Q D, Guo X Y, Tang G Q, et al. Antioxidant Grain Passivation for Air-Stable Tin-Based Perovskite Solar Cells [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58: 806-810.
- [143] Wang T Y, Tai Q D, Guo X Y, et al. Highly Air-Stable Tin-Based Perovskite Solar Cells through Grain-Surface Protection by Gallic Acid [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5: 1741-1749.
- [144] Badhani B, Sharma N, Kakkar R. Gallic Acid: a Versatile Antioxidant with Promising Therapeutic and Industrial Applications [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 27540-27557.
- [145] Garrod S, Bollard M E, Nicholls A W, et al. Integrated Metabonomic Analysis of the Multiorgan Effects of Hydrazine Toxicity in the Rat [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2005, 18: 115-122.
- [146] Zhu Z L, Chueh C C, Li N, et al. Realizing Efficient Lead-Free Formamidinium Tin Triiodide Perovskite Solar Cells via a Sequential Deposition Route [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1703800.