

# 锡铅混合钙钛矿太阳能电池垂直组分梯度的溶剂工程调控

代晓东<sup>1,2</sup>, 张露伟<sup>2</sup>, 钱奕成<sup>2</sup>, 任智鑫<sup>2</sup>, 曹焕奇<sup>2</sup>, 印寿根<sup>2</sup>

(天津理工大学 1. 理学院; 2. 材料科学与工程学院 显示材料与光电器件教育部重点实验室, 天津市光电显示材料与器件重点实验室, 功能材料国家级实验教学示范中心, 天津 300384)

**摘要:** 带隙 1.1~1.4 eV 的锡铅混合卤化物钙钛矿是单结太阳能电池光电转换效率(PCE)接近 Shockley-Queisser (S-Q)理论效率极限值的理想材料。钙钛矿薄膜垂直方向上的化学组分梯度会通过影响能带结构影响载流子的传输和分离, 因此对锡铅混合钙钛矿薄膜的结晶过程进行控制十分重要。本研究发现使用不同剂量的反溶剂制备锡铅混合钙钛矿会形成不同的垂直组分梯度, 并且随反溶剂用量增大薄膜表面铅含量增加。调整溶剂组分可以控制锡铅混合钙钛矿的垂直组分梯度, 增大溶剂中  $V(\text{DMSO}):V(\text{DMF})$  可以形成底部富铅而表面富锡的垂直组分梯度。当铅基前驱液溶剂中  $V(\text{DMSO}):V(\text{DMF})$  最优化为 1:2 时, 相比于 1:4 的对照组, 器件在标准光照条件下的开路电压从 0.725 V 提高到 0.769 V, 短路电流密度从  $30.95 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  提高到  $31.65 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , PCE 从 16.22% 提升到接近 18%。利用 SCAPS 软件数值模拟进一步证明了垂直组分梯度的必要性, 当钙钛矿薄膜底部富铅、顶部富锡时, 载流子在空穴传输层界面区域的复合有所减少, 因而电池性能得到提升。

**关键词:** 锡铅混合钙钛矿; 太阳能电池; 垂直组分梯度; 溶剂工程

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Controlling Vertical Composition Gradients in Sn-Pb Mixed Perovskite Solar Cells via Solvent Engineering

DAI Xiaodong<sup>1,2</sup>, ZHANG Luwei<sup>2</sup>, QIAN Yicheng<sup>2</sup>, REN Zhixin<sup>2</sup>, CAO Huanqi<sup>2</sup>, YIN Shougen<sup>2</sup>

(1. School of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China; 2. Key Laboratory of Display Materials and Photoelectric Devices (Ministry of Education), Tianjin Key Laboratory for Photoelectric Materials and Devices, National Demonstration Center for Experimental Function Materials Education, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** With a bandgap of 1.1–1.4 eV, Sn/Pb mixed halide perovskites are ideal materials for single-junction solar cells to reach the power conversion efficiencies (PCEs) limit of Shockley-Queisser (S-Q) theory. Their chemical composition gradient in the vertical direction of the perovskite films affect the transport and separation of carriers by changing the energy band structures. Therefore, it is very important to control the crystallization process of tin-lead mixed perovskite thin films. In this work, it was found that different vertical composition gradients were formed when tin-lead mixed perovskites were prepared with different amounts of the anti-solvent. Larger amounts of anti-solvent was contributed to higher lead content on the film surface. The vertical composition gradient of tin-lead mixed

收稿日期: 2022-11-28; 收到修改稿日期: 2023-01-27; 网络出版日期: 2023-04-15

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4200701); 国家自然科学基金(61974103); 天津市教委基金(2018ZD09)

National Key R&D Program of China (2022YFB4200701); National Natural Science Foundation of China (61974103); Scientific Developing Foundation of Tianjin Education Commission (2018ZD09)

作者简介: 代晓东(1996–), 男, 硕士研究生. E-mail: 1021385583@qq.com

DAI Xiaodong (1996–), male, Master candidate. E-mail: 1021385583@qq.com

通信作者: 曹焕奇, 教授. E-mail: caoh@tjut.edu.cn

CAO Huanqi, professor. E-mail: caoh@tjut.edu.cn

perovskite could be regulated by adjusting the solvent composition, among which increasing  $V(\text{DMSO}):V(\text{DMF})$  in the solvent could form a vertical composition gradient with a lead-rich bottom and a tin-rich surface. When  $V(\text{DMSO}):V(\text{DMF})$  in lead-based precursor solutions was optimized to 1 : 2, compared with the control group of 1 : 4, open circuit voltage of the device under standard light conditions increased from 0.725 to 0.769 V, short circuit current density from 30.95 to 31.65  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , and PCE from 16.22% to nearly 18%. Numerical simulations using SCAPS further proved the necessity of forming a vertical composition gradient. When the bottom of the perovskite film is rich in lead and the top is rich in tin, the recombination of carriers in the hole transport layer interface region is reduced, which can improve the device's performance.

**Key words:** tin-lead mixed perovskite; solar cell; vertical component gradient; solvent engineering

有机金属卤化物钙钛矿具有光吸收系数高、载流子扩散距离长、可溶液加工等显著优点,在能源领域受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。通过组分工程、溶剂工程、缺陷钝化等策略<sup>[4-7]</sup>,单结钙钛矿太阳能电池(PSCs)的认证光电转化效率已达到 25.7%<sup>[8]</sup>。为了达到 Shockley-Queisser(S-Q)理论效率极限,单结太阳能电池的理想带隙应在 1.1~1.4 eV 之间<sup>[9-11]</sup>。因此,带隙可调节至 1.17 eV 的锡铅混合钙钛矿成为制备高性能单结太阳能电池和串联器件的理想材料<sup>[12]</sup>。锡铅混合窄带隙 PSCs 的光电转换效率(PCE)已经达到 23.6%,尤其是小面积( $0.049\text{ cm}^2$ )全钙钛矿叠层太阳能电池的 PSCs 已提高到令人瞩目的 26.4%<sup>[13-14]</sup>。然而,锡铅混合钙钛矿结晶过程不稳定,造成薄膜覆盖不致密,Pb/Sn 元素纵向分布不均匀,影响了其固有的光电性能,也导致了锡铅混合钙钛矿太阳能电池稳定性差等问题<sup>[15-18]</sup>。锡铅混合钙钛矿的结晶过程与纯锡或纯铅基钙钛矿的结晶过程不同。在成核和生长过程中,两种钙钛矿相总是一种相优先沉淀,而另一种相则保持液相状态<sup>[19-20]</sup>。与碘化铅相比,二碘化锡与甲脒氢碘酸盐(FAI)、甲脒氢碘酸盐(MAI)等有机铵前驱体的相互作用更强,在金属卤化物向钙钛矿转化过程中,碘化铅、二碘化锡与碘化有机铵的结合存在竞争关系,反应初期通常消耗更多的  $\text{Sn}^{2+}$ <sup>[20]</sup>。

锡铅混合钙钛矿结晶过程优化已有相关报道,如在锡基钙钛矿中引入二氟化锡,创造一个富锡环境,可以抑制  $\text{Sn}^{2+}$ 氧化和减少  $\text{Sn}^{2+}$ 空位。同时,二氟化锡可以促进钙钛矿晶粒生长、增强结晶度、延长载流子寿命,但是二氟化锡往往分布不均匀,可能会破坏锡基钙钛矿薄膜的形貌<sup>[21-23]</sup>。其他有机添加剂也可作为抗氧化剂以及和  $\text{Sn}^{2+}$ 配位的强配体,避免  $\text{Sn}^{2+}$ 与 MAI 或 FAI 的快速反应<sup>[24-27]</sup>。Chen 课题组<sup>[28]</sup>引入硫氰酸甲铵(MASCN),通过  $\text{SCN}^-$ 与

$\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 的强配位作用,减缓与 FAI 的反应速率,从而控制  $\text{FAPb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{I}_3$ 的结晶过程,最佳 PCE 达到了 16.27%。Tan 课题组<sup>[29]</sup>使用甲脒亚磺酸(FSA)钝化晶粒表面的缺陷,抑制  $\text{Sn}^{2+}$ 氧化,同时调节结晶过程, PCE 达到 20.7%。另外, Ning 课题组<sup>[30]</sup>利用 Sn(0)和  $\text{I}_2$ 在 DMSO 中发生原位反应生成高度配位的  $\text{SnI}_2\cdot 3(\text{DMSO})$ ,调节锡基钙钛矿生长,避免  $\text{SnI}_2$ 快速结晶,从而获得了高度面外取向的锡基钙钛矿薄膜,制备器件的 PCE 高达 14.6%。

本研究中利用 Sn(0)和  $\text{I}_2$ 在 DMF、DMSO 混合溶剂中原位生成高度配位的  $\text{SnI}_2\cdot 3(\text{DMSO})$ 代替  $\text{SnI}_2$ ,以抑制锡基钙钛矿组分快速结晶。据文献报道,反溶剂处理后的薄膜中自发形成铅锡比连续变化的垂直成分梯度,钙钛矿膜中铅元素含量随深度增加而逐渐增多,锡元素在钙钛矿薄膜中趋势相反<sup>[31]</sup>。与之不同,本研究发现铅元素含量随深度增加而逐渐减少,锡元素含量随深度的增加而逐渐增大,可称之为逆梯度异质结(Inverted gradient, IG),而将薄膜底部铅含量增多的情况称为顺梯度异质结(Normal gradient, NG)。钙钛矿的能带结构随成分的变化而变化,钙钛矿薄膜在垂直方向上的成分梯度会导致能带梯度分布<sup>[32]</sup>,进而影响电子准费米能级( $E_{\text{Fn}}$ )和空穴准费米能级( $E_{\text{Fp}}$ )之间的劈裂程度<sup>[33]</sup>,调控 PSCs 中载流子的分离和界面转移。

本研究通过溶剂工程增强 DMSO 与  $\text{PbI}_2$ 的配位,减缓成膜过程中  $\text{Pb}^{2+}$ 与有机卤化铵的反应速率,制备了底部富铅、顶部富锡的 NG 型钙钛矿薄膜,利用 XRD 和 EDS 对 NG 薄膜进行表征。通过 TRPL、UV-Vis 和 UPS 表征 NG 薄膜的光电性质,并进一步对比器件性能,发现 NG 型钙钛矿薄膜比 IG 型薄膜更有利于载流子的传输和分离。本工作还利用 SCAPS 软件详细讨论了 NG 型垂直组分梯度分布在光伏器件中的作用机制。

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

碘化铅(PbI<sub>2</sub>)、FAI、MAI、苯乙胺氢碘酸盐(PEAI)均购自西安宝莱特光电科技有限公司; 空穴传输层原料聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)购自 Heraeus 公司; 电子传输层原料[6, 6]-苯基-C61-丁酸异甲酯(PCBM), 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯(BCP)购自西安宝莱特光电科技有限公司; 溶剂 *N, N*-二甲基甲酰胺(DMF), 二甲基亚砷(DMSO), 氯苯(CB), 异丙醇(IPA)购自北京百灵威科技有限公司; 银颗粒(Ag)购自福州英菲讯光电科技有限公司; ITO 导电玻璃购自辽宁优选新能源科技有限公司; 乙酸乙酯(EA)购自天津科威公司、锡粉和 I<sub>2</sub> 购自国药化学试剂有限公司。

### 1.2 衬底处理与空穴传输层制备

分别用清洗剂和去离子水超声洗涤 ITO 衬底三次, 每次 15 min, 随后将清洗干净的基底放置在红外干燥箱内干燥 15 min。使用前, 将清洗干净的导电基底用紫外臭氧(UV-Ozone, UVO)处理 30 min, 冷却至室温后, 将 PEDOT: PSS 溶液在 4000 r/min, 30 s 条件下旋涂到 ITO 衬底上, 并在 150 °C 空气环境中退火 10 min, 冷却后迅速转移到氮气手套箱中。

### 1.3 钙钛矿前驱液配制

将 0.2030 g I<sub>2</sub> 颗粒溶于 100 μL DMSO 中, 再用 400 μL DMF 稀释, 后加入与 I<sub>2</sub> 等摩尔的锡粉, 额外加入 5 mg 锡粉保证 I<sub>2</sub> 充分反应, 再加入 0.1100 g FAI, 0.0415 g CsI, 0.0125 g SnF<sub>2</sub>, 0.0003 g PEA, 在 65 °C 搅拌 6 h 得到 1.6 mol/L Cs<sub>0.2</sub>FA<sub>0.8</sub>SnI<sub>3</sub> 溶液, 记为溶液 I。0.3688 g PbI<sub>2</sub>, 0.0763 g MAI 和 0.055 g FAI 溶于 500 μL DMSO/DMF 混合溶剂中, 保持溶剂总体积不变, 改变 DMSO 体积。在 65 °C 搅拌 6 h, 得到 1.6 mol/L FA<sub>0.4</sub>MA<sub>0.6</sub>PbI<sub>3</sub> 溶液, 记为溶液 II。然后将溶液 I, II 按体积比 1 : 1 混合, 65 °C 搅拌 0.5 h, 过滤后获得 1.6 mol/L Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.6</sub>MA<sub>0.3</sub>Pb<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>I<sub>3</sub> 前驱液。

### 1.4 钙钛矿薄膜制备

前驱液用 0.22 μm 的聚四氟乙烯滤头过滤后, 取 50 μL 滴于衬底中央, 然后采用两步程序进行旋涂: 第一步, 5 s 内加速到 1000 r/min, 保持 10 s; 第二步, 10 s 内加速到 4000 r/min, 保持 40 s。旋涂过程结束前 20 s, 将反溶剂乙酸乙酯快速滴在旋转衬底表面, 旋涂结束后立即将衬底放在 100 °C 的热台上退火 10 min。制备得到的薄膜记为 PF-DMSO<sub>x</sub>(*x*=0.20, 0.25, 0.33, 0.50, 1.00), 其中 *x* 为溶液 II 中溶剂

DMSO 和 DMF 的体积比。

### 1.5 PSCs 电池组装

将 40 μL PCBM 溶液(20 mg·mL<sup>-1</sup>, CB)以 2000 r/min 在钙钛矿表面旋涂 30 s, 然后在 70 °C 热台上退火 10 min。冷却至室温后, 将 20 μL BCP 溶液(5 mg·mL<sup>-1</sup>, IPA)以 4000 r/min 在 PCBM 上旋涂 30 s, 然后在 70 °C 热台上退火 5 min。最后, 在 1×10<sup>-4</sup> Pa 条件下, 通过热蒸发, 以 1 nm·s<sup>-1</sup> 的速度蒸镀 100 nm 银作为电极。

### 1.6 样品表征

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, Smartlab, Rigaku)进行物相分析。采用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM, SU8010, Hitachi)观察钙钛矿薄膜的微观形貌。采用 X 射线能谱分析仪(Energy dispersive spectrometer, EDS, SU8010, Hitachi)分析元素分布。采用紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis absorption spectrum HP8453, Hitachi)测定样品的紫外可见吸收光谱。采用紫外光电子能谱(Ultraviolet Photo-electron Spectroscopy, UPS, ESCALAB250Xi)分析薄膜的能带结构。采用光致发光荧光光谱仪(LabRAM, HR800, Horiba)测试样品的光致发光(Photoluminescence, PL)光谱和时间分辨光致发光(Time-resolved photoluminescence, TRPL)谱。采用 Keithley 2400 在 AM 1.5 G 模拟光(Newport, AM 1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup>)下测量器件的光电流密度-电压(Photocurrent density-voltage, *J-V*)曲线, 由 *J-V* 曲线获得短路电流密度(Short-circuit current density, *J*<sub>sc</sub>)、开路电压(Open circuit voltage, *V*<sub>oc</sub>)、填充因子(Fill factor, FF)以及 PCE 等光电性能参数。采用 Keithley 2000 在 15 W 氙灯及单色仪条件下测量样品的外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锡铅混合钙钛矿薄膜梯度异质的晶体结构

高纯 SnI<sub>2</sub> 价格昂贵, 易氧化, 而 Sn、I<sub>2</sub> 价格低廉, Sn(0)和 I<sub>2</sub> 在 DMSO 中发生原位反应生成高度配位的 SnI<sub>2</sub>·3(DMSO), XRD 图谱如图 S1 所示, 表明其能够有效抑制有机铵前体与 SnI<sub>2</sub> 的快速反应。稍过量的 Sn(0)还能够保持前驱液稳定。在薄膜最佳制备条件下, 随着反溶剂用量增大, 制备薄膜的(100)衍射峰向小角度移动, 2θ 从 13.95°减小到 13.92°, 如图 1(a, b)所示。根据布拉格方程:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

其中, *d* 为晶面间距(nm), θ 为入射线/反射线与反射

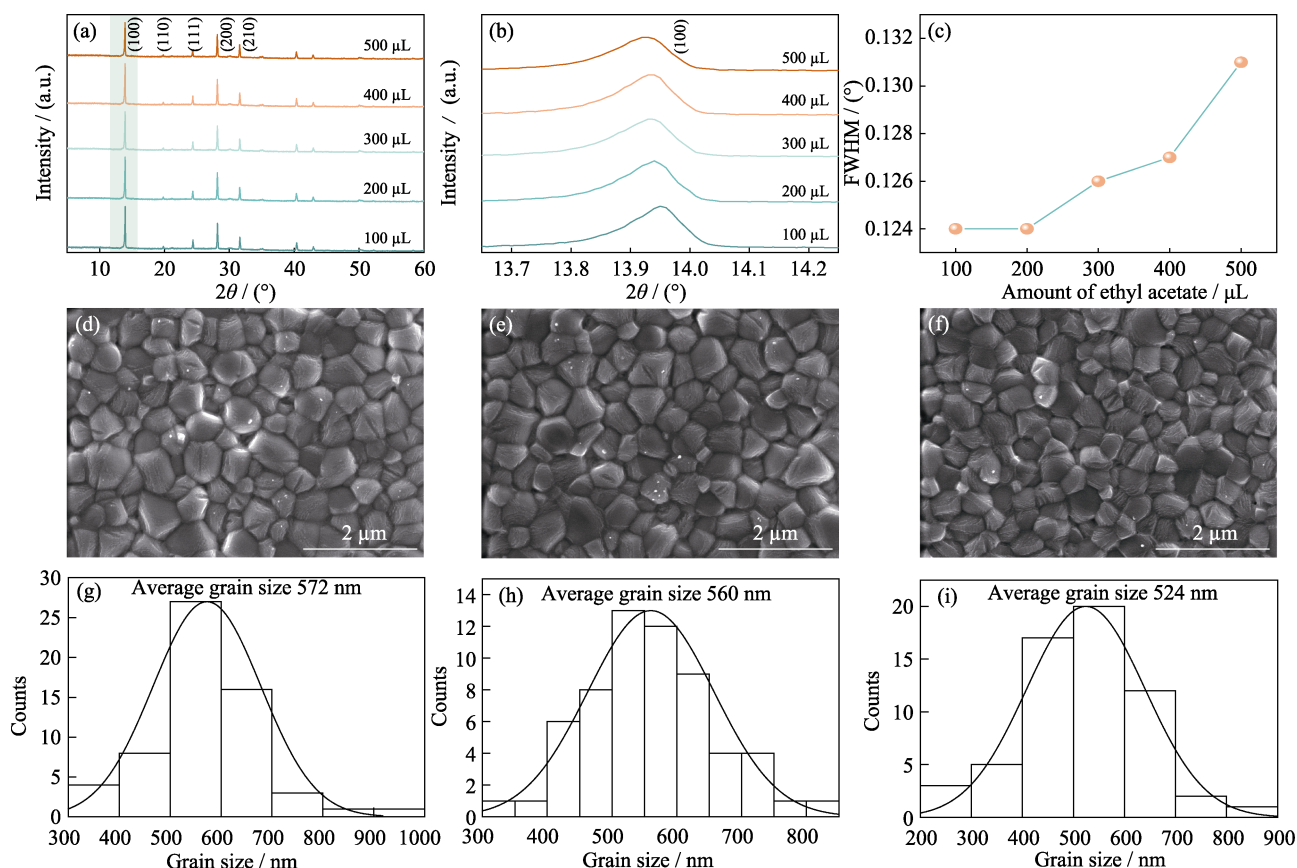


图 1 不同反溶剂乙酸乙酯用量制备钙钛矿薄膜的晶体结构

Fig. 1 Crystal structures of perovskite films prepared with different amounts of antisolvent

(a) XRD patterns of perovskite films prepared with different amounts of antisolvent; (b) Magnified XRD patterns of (100) lattice plane diffraction peaks; (c) Half-peak width of (100) lattice plane diffraction peaks of thin films at different antisolvent dosages; (d-f) Top-down SEM images of films prepared by 100, 300 and 500  $\mu\text{L}$  antisolvents and statistics of grain sizes

晶面之间的夹角( $^\circ$ ),  $\lambda$  为 X 射线波长(nm), (100)晶面的衍射角向小角度移动意味着晶体晶格常数  $d$  变大。由于  $\text{Pb}^{2+}$  的离子半径大于  $\text{Sn}^{2+}$ , 如果薄膜表面  $\text{Pb}^{2+}$  比例高于  $\text{Sn}^{2+}$ , 那么薄膜表层的晶格常数将变大, 进而导致薄膜的(100)衍射峰向小角度移动。

此外, 根据德拜-谢乐公式可知半峰宽  $\beta$  与  $D$  成反比:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

其中,  $K$  为 Scherrer 常数(通常为 0.89),  $D$  为晶粒垂直于晶面方向的平均尺度(nm), 半峰宽  $\beta$  为实测样品 XRD 衍射峰的半高宽( $^\circ$ ),  $\theta$  为衍射角( $^\circ$ ),  $\lambda$  为 X 射线波长(nm)。如图 1(c)所示, 随着反溶剂用量增大, (100)衍射峰的  $\beta$  逐渐增大, 意味着晶粒尺寸减小。图 1(d-f)为不同反溶剂用量制备的钙钛矿薄膜的 SEM 照片。经统计发现, 随着反溶剂用量增大, 钙钛矿薄膜平均晶粒尺寸逐渐减小, 这与 XRD 半峰宽测试结果一致。

为了进一步证明上述结论, 对薄膜衬底侧(背面, back, 即玻璃面)和钙钛矿侧(正面, front, 即空气

面)进行了光致发光(PL)测量。图 2(a)的 PL 谱图中, 正、背面的 PL 峰是不对称的, 说明薄膜两侧的组成存在差异, 衬底侧激发表现出轻微红移( $\sim 4$  nm), 可能是由衬底侧  $\text{Sn}^{2+}$  比例高于  $\text{Pb}^{2+}$  导致。对薄膜进行 EDS 表征, 由薄膜不同深度截面元素分析发现, 随薄膜深度增大铅元素比例逐渐降低, 锡元素比例逐渐升高, 如图 2(c)中橙色点线所示, 对应的能谱图见图 S2。锡铅元素在垂直方向上的不均匀分布可能是由锡基和铅基钙钛矿的结晶动力学不同所致, 高度配位的  $\text{SnI}_2 \cdot 3(\text{DMSO})$  在反溶剂处理过程中不易与有机铵卤化物结合而迅速向钙钛矿相转变, 致使  $\text{SnI}_2$  与有机铵卤化物反应的速率低于  $\text{PbI}_2$ , 结晶初期会消耗更多的  $\text{Pb}^{2+}$ , 在靠近薄膜顶部形成富铅区, 并最终形成逆梯度异质结结构。如下文数值模拟结果所示, 这种逆梯度异质结结构对载流子输运不利。

## 2.2 溶剂工程调控锡铅混合钙钛矿薄膜异质梯度

为了获得顺梯度组分分布的锡铅混合钙钛矿薄膜, 本研究采用溶剂工程调控锡铅卤化物与有机铵卤化物的反应速率, 通过增加铅基钙钛矿( $\text{FA}_{0.4}\text{MA}_{0.6}\text{PbI}_3$ )

前驱液中 DMSO 比例, 增大  $\text{PbI}_2 \cdot (\text{DMSO})_x$  的配位程度, 有效抑制了铅基钙钛矿组分结晶速率。不同前驱液  $\text{PS-DMSO}_x$  制备的薄膜  $\text{PF-DMSO}_x$  的 XRD 谱图如图 3(a)所示。随 DMSO 的体积比增大, 钙钛矿 (100)晶面衍射峰向大角度移动, 薄膜表面晶格常数变小, 即薄膜表层锡组分逐渐增多, 说明溶剂工程可以有效调节锡铅前驱体组分的结晶速率。同样,

如图 2(c)所示,  $\text{PF-DMSO}_x$  不同深度的 EDS 结果验证了上述结论: 随着前驱液中 DMSO 比例增大, 薄膜底部铅基组分逐渐增多, 薄膜组分呈顺异质梯度分布。这表明溶剂工程可以有效调控锡铅混合钙钛矿薄膜的垂直组分梯度。

利用不同的溶剂比例制备钙钛矿薄膜和对应的电池器件。器件的 PCE 参数统计如图 3(b)所示, 其

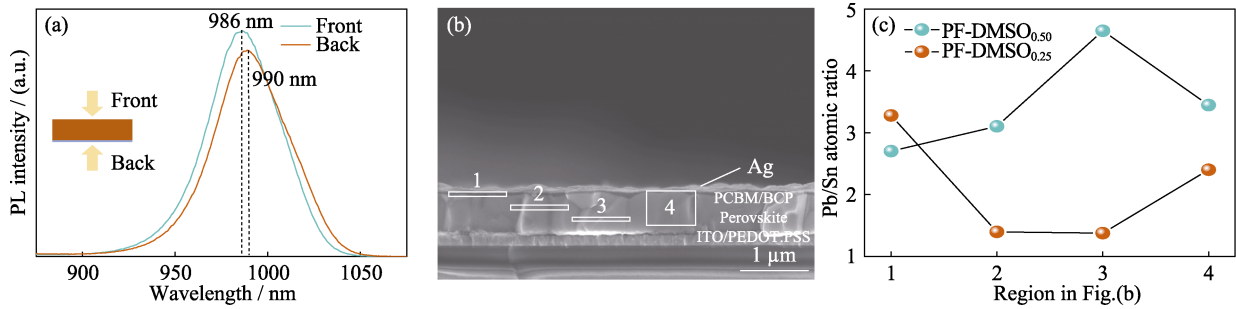


图 2 (a)  $\text{PF-DMSO}_{0.25}$  正面和背面的 PL 谱图; (b)  $\text{PF-DMSO}_{0.25}$  对应的 PSCs 的横截面 SEM 照片及 EDS 面扫描分析区域; (c)  $\text{PF-DMSO}_{0.25}$  或  $\text{PF-DMSO}_{0.50}$  的 SEM 截面照片中不同深度区域的铅锡元素比  
Fig. 2 (a) PL spectra from the front and back sides of  $\text{PF-DMSO}_{0.25}$ ; (b) Cross-sectional SEM images of PSCs of  $\text{PF-DMSO}_{0.25}$  and EDS scanning areas; (c) Lead/tin elemental ratios in different depth regions of the cross-sectional SEM images of  $\text{PF-DMSO}_{0.25}$  or  $\text{PF-DMSO}_{0.50}$ ; Colorful figures are available on website

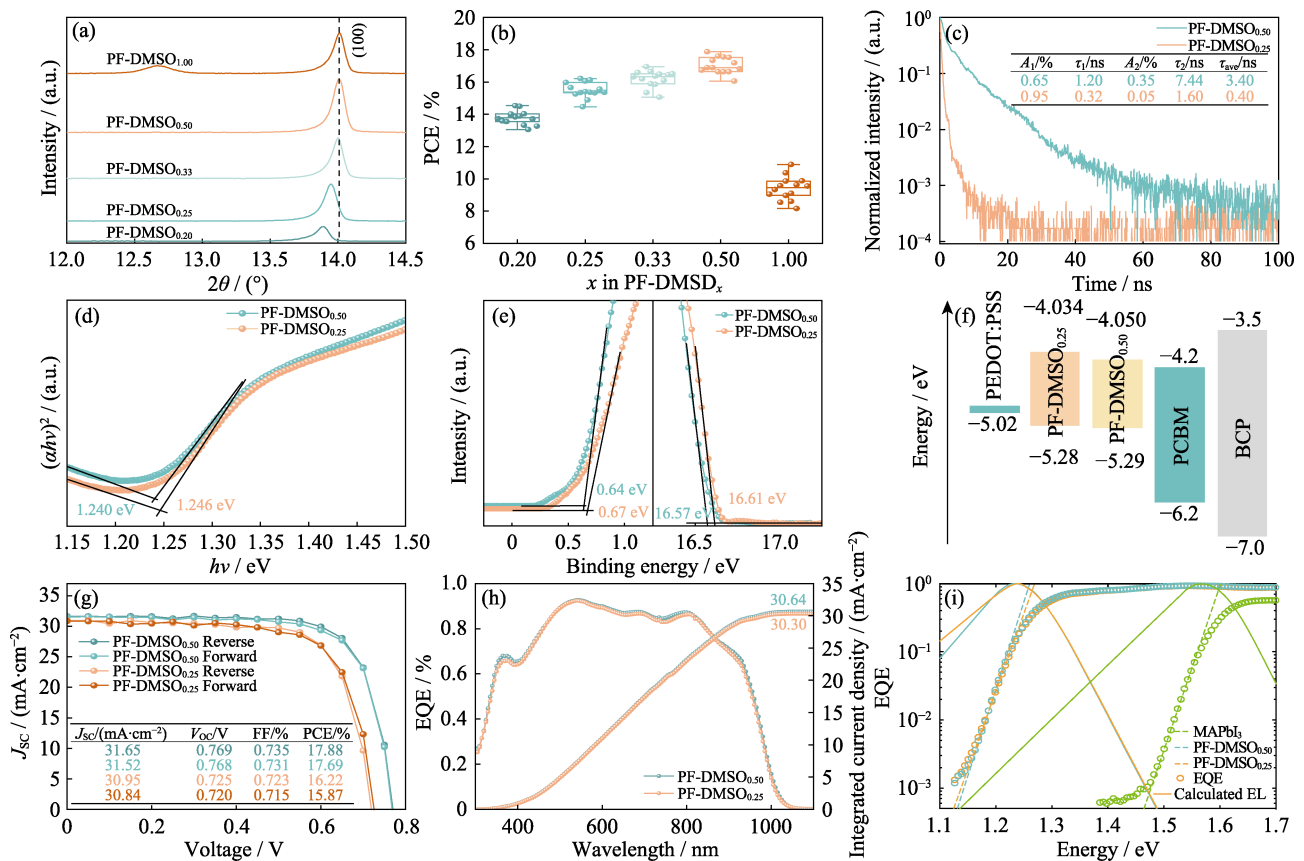


图 3  $\text{PF-DMSO}_x$  的物相结构和光电性能

Fig. 3 Phase structure and photoelectric properties of perovskites films  $\text{PF-DMSO}_x$

(a) XRD patterns of films and (b) PCE statistics of devices; (c) Time-resolved photoluminescence spectra; (d) Tauc plots of ultraviolet-visible absorption spectra and (e) ultraviolet photoelectron spectra of  $\text{PF-DMSO}_{0.50}$  and  $\text{PF-DMSO}_{0.25}$ ; (f) Energy level relationship, (g)  $J-V$  curves, (h) external quantum efficiency and integrated current density, (i) Urbach band edge absorption obtained from EQE spectra and fitted electroluminescence spectra of devices fabricated with  $\text{PF-DMSO}_{0.50}$  and  $\text{PF-DMSO}_{0.25}$ ; Colorful figures are available on website



他参数见图 S3。PF-DMSO<sub>0.50</sub> 器件的平均 PCE 最高。但继续增大 DMSO 体积比, PF-DMSO<sub>1.00</sub> 含有大量未反应的金属碘化物残留, 如图 3(a)所示, 导致器件性能变差。

测试薄膜的瞬态荧光寿命(TRPL), 数据基于双指数拟合公式(3)获得载流子寿命:

$$I = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (3)$$

其中,  $I$  是 TRPL 信号强度,  $\tau_1$  是快速复合部分(ns),  $\tau_2$  是慢速复合部分(ns),  $A_1$  是  $\tau_1$  的权重,  $A_2$  是  $\tau_2$  的权重。考虑到每个部分的权重, 有效寿命  $\tau_{\text{Avg}}$  通过公式(4)来计算:

$$\tau_{\text{Avg}} = \frac{(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)}{(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)} \quad (4)$$

如图 3(c), PF-DMSO<sub>0.50</sub> 的载流子寿命显著延长, 这意味着薄膜缺陷更少, 非辐射复合损失得到抑制, 有利于降低器件的电压损失<sup>[34]</sup>。

为了明确性能提升的原因, 测试了 PF-DMSO<sub>0.25</sub> 和 PF-DMSO<sub>0.50</sub> 薄膜的紫外可见(UV-Vis)吸收光谱。如图 S4 所示, PF-DMSO<sub>0.50</sub> 薄膜吸收略有增强。通过 Tauc 曲线计算钙钛矿膜的光学带隙  $E_g$ , 结果如图 3(d)所示。PF-DMSO<sub>0.50</sub> 薄膜带隙变窄, 吸光区域拓宽, 有利于提高器件的  $J_{\text{SC}}$ 。然后通过紫外光电子能谱(UPS)测量钙钛矿膜的导带(CB)和价带(VB)位置, 如图 3(e)。根据公式计算相应能级:

$$E_{\text{VB}} = 21.22 - (E_{\text{cut-off}} - E_{\text{F,edge}}) \quad (5)$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} + E_g \quad (6)$$

其中,  $E_{\text{cut-off}}$  为截断结合能(eV),  $E_{\text{F,edge}}$  为费米边(eV),  $E_{\text{CB}}$  为导带底(CBM)能量(eV),  $E_{\text{VB}}$  为价带顶(VBM)能量(eV),  $E_g$  为禁带宽度(eV)。经计算可以得到 PF-DMSO<sub>0.25</sub> 和 PF-DMSO<sub>0.50</sub> 薄膜的能级。两个样品与传输层的 CBM 和 VBM 的能级关系也标注在图 3(f)中。

PF-DMSO<sub>0.50</sub> 薄膜表面的导带底能量降低了 0.016 eV, 使钙钛矿 CBM 与 PCBM 的 CBM 的能级

更匹配, 有利于降低载流子界面损失<sup>[35-36]</sup>。UV-Vis 和 UPS 表征表明 PF-DMSO<sub>0.50</sub> 薄膜的光吸收能力更强, 界面载流子传输性能改善, 因此, 器件的  $J_{\text{SC}}$  和积分电流密度都有所增大, 如图 3(g, h)所示。

溶剂工程调控可以获得与传输层能级更匹配的高质量钙钛矿薄膜, 使其具备更好的载流子传输性能, 并抑制非辐射复合带来的电压损失。同时, 溶剂调控得到的薄膜具有更高的结晶有序度以及更低的 Urbach 能量(图 3(i))。Urbach 能量低有利于减小薄膜中的结构缺陷密度。以上因素使溶剂工程优化后器件的  $V_{\text{OC}}$  从 0.725 V(PF-DMSO<sub>0.25</sub>)提高到 0.769 V(PF-DMSO<sub>0.50</sub>), PCE 从 16.22%(PF-DMSO<sub>0.25</sub>)提升到接近 18%(PF-DMSO<sub>0.50</sub>)。

为了理解顺梯度(NG)、无梯度(WO)和逆梯度(IG)异质结结构对器件性能的影响<sup>[37]</sup>, 采用表 1 参数以及泊松方程、载流子连续性方程和漂移-扩散方程, 通过软件 SCAPS 模拟计算器件不同深度的能带分布、载流子浓度分布、 $J$ - $V$  曲线, 以及 EQE<sup>[38]</sup>。

假设 Pb/Sn 比值随薄膜深度呈线性变化(图 4(a)), 模拟得到的钙钛矿太阳能电池能带图如图 4(b)所示。其中, NG 的电子准费米能级( $E_{\text{Fn}}$ )和空穴准费米能级( $E_{\text{Fp}}$ )之间的劈裂程度最大, 导致器件具有较大的开路电压<sup>[29]</sup>。如图 4(c)所示, NG 钙钛矿薄膜有更高的光生载流子浓度, 可能来源于较大的附加电场增强了光生载流子的分离和收集, 有利于提高器件的光电流和 FF<sup>[32]</sup>。图 4(d)为模拟  $J$ - $V$  曲线, 其中 NG 器件具有更优秀的光伏性能。与 IG 器件相比, NG 器件的  $V_{\text{OC}}$  提高了约 20 mV, PCE 则从 17.09%(PF-DMSO<sub>0.25</sub>)提高到 18.96%(PF-DMSO<sub>0.50</sub>), 与实验结果基本相符。为了模拟器件的 EQE, 将 ITO 导电玻璃的透过光谱(图 S5)输入 SCAPS 之后进行模拟。NG 器件在近红外区展现出更宽的光谱响应范围, 有利于提高  $J_{\text{SC}}$ , 这可能是由于 IG 器件在靠近 PEDOT: PSS 界面的富锡窄带隙钙钛矿区域的空穴深能级缺陷俘获概率更高, 与模拟结果相一致(图 4(f))。由于 PEDOT: PSS 的费米能级更靠近窄带

表 1 钙钛矿太阳能电池各层结构主要模拟参数

Table 1 Main simulation parameters of perovskite solar cell structures

Ingredient	Thickness/ $\mu\text{m}$	$E_g/\text{eV}$	$\chi/\text{eV}$	$\epsilon_r$	$N_c/\text{cm}^{-3}$	$N_v/\text{cm}^{-3}$	$\mu_n/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\mu_p/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$N_d/\text{cm}^{-3}$	$N_a/\text{cm}^{-3}$	$N_t/\text{cm}^{-3}$	Ref.
PEDOT: PSS	0.03	2.2	3	3	$2.2 \times 10^{15}$	$1.8 \times 10^{18}$	0.02	0.0002	-	$3.17 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{15}$	[35, 39, 40-42]
Perovskite	0.6	1.25-1.23	4.15-4.2	100	$1.0 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{18}$	2	2	-	$1.0 \times 10^{18}$	$2.5 \times 10^{16}$	[43-45]
PCBM	0.05	2.0	3.9	3.9	$2.5 \times 10^{21}$	$2.5 \times 10^{20}$	0.2	0.2	$2.93 \times 10^{17}$	-	$1 \times 10^{15}$	[42, 46]
BCP	0.01	3.5	3.7	10	$1.8 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	0.02	0.002	$1 \times 10^{21}$	$1 \times 10^{10}$	$1 \times 10$	[42, 46]

$E_g$ : bandgap;  $\chi$ : electron affinity;  $\epsilon_r$ : dielectric permittivity (relative);  $N_c$ : CB effective density of states;  $N_v$ : VB effective density of states;  $\mu_n$ : electron mobility;  $\mu_p$ : hole mobility;  $N_d$ : shallow uniform donor density;  $N_a$ : shallow uniform acceptor density;  $N_t$ : defect density

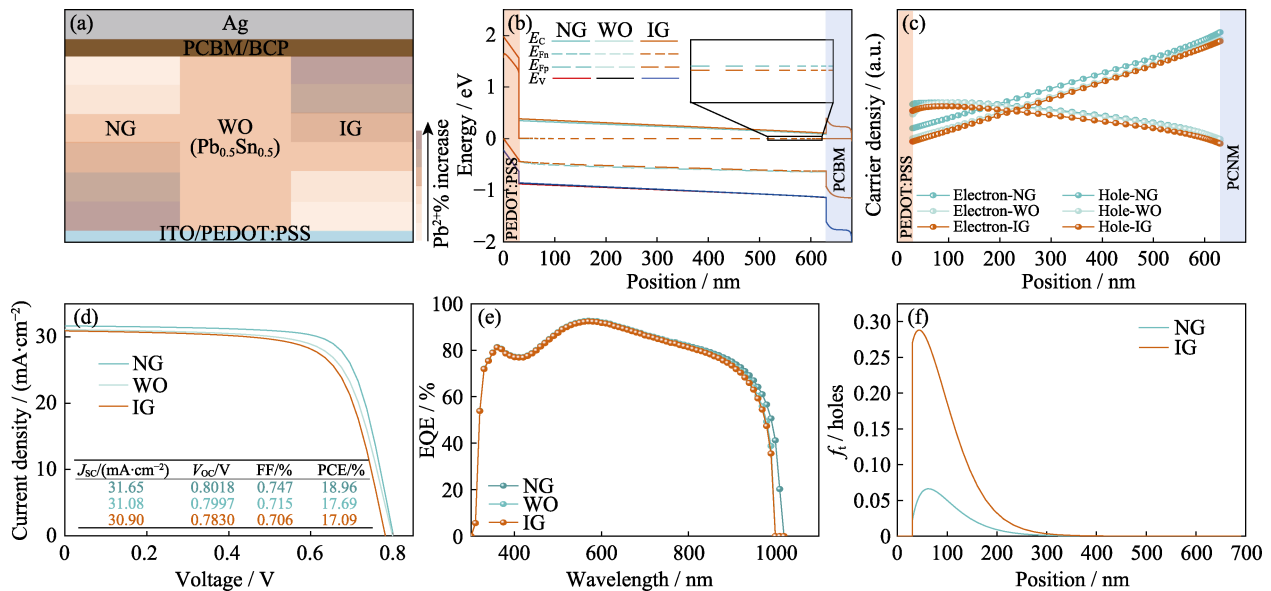


图4 数值模拟顺梯度(NG)、无梯度(WO)和逆梯度(IG)异质结构器件性能

Fig. 4 Numerical simulation of devices with NG, WO, IG heterojunctions

(a) Schematic diagram of the solar cell structures with different vertical composition gradients; (b) Positions of the conduction band, valence band, electron and hole quasi-Fermi levels, (c) electron and hole carrier concentrations, (d)  $J$ - $V$  curves and (e) EQE curves; (f) Hole deep-level defect trapping probabilities of normal or inverted gradient devices; Colorful figures are available on website

隙钙钛矿禁带的中央(图 3(f)), 容易成为载流子的复合中心, 因此对应的 IG 结构器件在近红外区域出现了更大的光生载流子损失。

综合以上结果, 实验与数值模拟均表明形成顺梯度组分分布的锡铅混合钙钛矿薄膜有利于提高器件的光伏性能。

### 3 结论

采用反溶剂法制备锡铅混合钙钛矿时容易形成底部富锡、顶部富铅的反式组分梯度的钙钛矿薄膜, 不利于载流子的分离和输运。本研究采用溶剂工程, 增大前驱液溶剂中与  $\text{PbI}_2$  具有强配位能力的 DMSO 的比例, 减缓铅基组分的结晶速率, 获得了底部富铅、顶部富锡的顺式组分梯度, 降低了器件的电压损失, 提升了器件性能。在铅基组分前驱液的溶剂  $V(\text{DMSO}):V(\text{DMF})$  优化至 1:2 条件下, 与 1:4 的对照组相比, 制备的器件开路电压从 0.725 V 提高到 0.769 V, 光电转换效率从 16.22% 提升到接近 18%。进一步利用数值模拟软件 SCAPS 分析了锡铅组分异质梯度对电池性能的影响, 顺梯度薄膜准费米能级劈裂程度更大, 有利于提升器件的开路电压。并且光谱响应范围更宽, 有利于提高短路电流密度, 验证了上述实验结论。同时, 顺梯度钙钛矿薄膜界面带隙的匹配度更高, 有效抑制了界面载流子复合, 进一步改善了器件的光伏性能。

### 补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220710> 查看。

### 参考文献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131(17)**: 6050.
- [2] XIAO J W, LIU L, ZHANG D, *et al.* The emergence of the mixed perovskites and their applications as solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(20)**: 1700491.
- [3] NING W, GAO F. Structural and functional diversity in lead-free halide perovskite materials. *Advanced Materials*, 2019, **31(22)**: 1900326.
- [4] ZHAO J, WEI L, JIA C, *et al.* Metallic tin substitution of organic lead perovskite films for efficient solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(41)**: 20224.
- [5] MING Y, HU Y, MEI A, *et al.* Application of lead acetate additive for printable perovskite solar cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(2)**: 197.
- [6] ZANG Z, LI H, JIANG X, *et al.* Progress and perspective of tin perovskite solar cells. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, **37(4)**: 2007090.
- [7] ZHAO J J, SU X, MI Z, *et al.* Trivalent Ni oxidation controlled through regulating lithium content to minimize perovskite interfacial recombination. *Rare Metals*, 2022, **41(1)**: 96.
- [8] The National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart[2022-11-04]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [9] SHA W E I, REN X, CHEN L, *et al.* The efficiency limit of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells. *Applied Physics Letters*, 2015, **106(22)**: 221104.
- [10] SHOCKLEY W, QUEISSER H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 1961, **32(3)**: 510.

- [11] EPERON G E, HÖRANTNER M T, SNAITH H J. Metal halide perovskite tandem and multiple-junction photovoltaics. *Nature Reviews Chemistry*, 2017, **1**(12): 0095.
- [12] LIAO W, ZHAO D, YU Y, *et al.* Fabrication of efficient low-bandgap perovskite solar cells by combining formamidinium tin iodide with methylammonium lead iodide. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(38): 12360.
- [13] HU S, OTSUKA K, MURDEY R, *et al.* Optimized carrier extraction at interfaces for 23.6% efficient tin-lead perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science*, 2022, **15**: 2096.
- [14] LIN R, XU J, WEI M, *et al.* All-perovskite tandem solar cells with improved grain surface passivation. *Nature*, 2022, **603**(7899): 73.
- [15] WEI M, XIAO K, WALTERS G, *et al.* Combining efficiency and stability in mixed tin-lead perovskite solar cells by capping grains with an ultrathin 2D layer. *Advanced Materials*, 2020, **32**(12): 1907058.
- [16] ZHU H L, XIAO J, MAO J, *et al.* Controllable crystallization of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{0.25}\text{Pb}_{0.75}\text{I}_3$  perovskites for hysteresis-free solar cells with efficiency reaching 15.2%. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**(11): 1605469.
- [17] ZHANG T, BAN H, SUN Q, *et al.* Preventing inhomogeneous elemental distribution and phase segregation in mixed Pb-Sn inorganic perovskites via incorporating PbS quantum dots. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **65**: 179.
- [18] ZHU H L, CHOY W C H. Crystallization, properties, and challenges of low-bandgap Sn-Pb binary perovskites. *Solar RRL*, 2018, **2**(10): 1800146.
- [19] KANG H, YOON W. Microstructural morphology changes of the lead-tin eutectic alloy by different undercooling levels. *Materials Transactions*, 2004, **45**(10): 2956.
- [20] ZHANG Z, LIANG J, ZHENG Y, *et al.* Balancing crystallization rate in a mixed Sn-Pb perovskite film for efficient and stable perovskite solar cells of more than 20% efficiency. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(33): 17830.
- [21] LEE S J, SHIN S S, KIM Y C, *et al.* Fabrication of efficient formamidinium tin iodide perovskite solar cells through  $\text{SnF}_2$ -pyrazine complex. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(12): 3974.
- [22] ZHU Z, CHUEH C C, LI N, *et al.* Realizing efficient lead-free formamidinium tin triiodide perovskite solar cells via a sequential deposition route. *Advanced Materials*, 2018, **30**(6): 1703800.
- [23] SAVILL K J, ULATOWSKI A M, FARRAR M D, *et al.* Impact of tin fluoride additive on the properties of mixed tin-lead iodide perovskite semiconductors. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(52): 2005594.
- [24] SHAO S, DONG J, DUIM H, *et al.* Enhancing the crystallinity and perfecting the orientation of formamidinium tin iodide for highly efficient Sn-based perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2019, **60**: 810.
- [25] HU H, ZHOU X, CHEN J, *et al.* Crystallization regulation and morphological evolution for HTM-free tin-lead (1.28 eV) alloyed perovskite solar cells. *Energy and Environmental Materials*, 2023, **6**(2): e12322.
- [26] CAO D H, STOUMPOS C C, YOKOYAMA T, *et al.* Thin films and solar cells based on semiconducting two-dimensional ruddlesden-popper  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$  perovskites. *ACS Energy Letters*, 2017, **2**(5): 982.
- [27] LIAO Y, LIU H, ZHOU W, *et al.* Highly oriented low-dimensional tin halide perovskites with enhanced stability and photovoltaic performance. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(19): 6693.
- [28] LIAN X, CHEN J, ZHANG Y, *et al.* Highly efficient Sn/Pb binary perovskite solar cell via precursor engineering: a two-step fabrication process. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(5): 1807024.
- [29] XIAO K, LIN R, HAN Q, *et al.* All-perovskite tandem solar cells with 24.2% certified efficiency and area over  $1\text{ cm}^2$  using surface-anchoring zwitterionic antioxidant. *Nature Energy*, 2020, **5**(11): 870.
- [30] JIANG X, LI H, ZHOU Q, *et al.* One-step synthesis of  $\text{SnI}_2$ - $(\text{DMSO})_x$  adducts for high-performance tin perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143**(29): 10970.
- [31] CAO J, LOI H L, XU Y, *et al.* High-performance tin-lead mixed-perovskite solar cells with vertical compositional gradient. *Advanced Materials*, 2022, **34**(6): 2107729.
- [32] WU T, LIU X, LUO X, *et al.* Heterogeneous  $\text{FASnI}_3$  absorber with enhanced electric field for high-performance lead-free perovskite solar cells. *Nano-Micro Letters*, 2022, **14**(1): 99.
- [33] CHEN P, BAI Y, WANG S, *et al.* In situ growth of 2D perovskite capping layer for stable and efficient perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(17): 1706923.
- [34] JIAO B, LIU X, QUAN Z, *et al.* Performance of perovskite solar cells doped with L-arginine. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(6): 669.
- [35] ZHANG W, HUANG L, ZHENG W, *et al.* Revealing key factors of efficient narrow-bandgap mixed lead-tin perovskite solar cells via numerical simulations and experiments. *Nano Energy*, 2022, **96**: 107078.
- [36] RAOUI Y, EZ-ZAHRAOUI H, KAZIM S, *et al.* Energy level engineering of charge selective contact and halide perovskite by modulating band offset: mechanistic insights. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **54**: 822.
- [37] BURGELMAN M, NOLLET P, DEGRAVE S. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films*, 2000, **361**: 527.
- [38] CHANG J, ZHU H, LI B, *et al.* Boosting the performance of planar heterojunction perovskite solar cell by controlling the precursor purity of perovskite materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(3): 887.
- [39] ZHAO P, LIU Z, LIN Z, *et al.* Device simulation of inverted  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite solar cells based on PCBM electron transport layer and NiO hole transport layer. *Solar Energy*, 2018, **169**: 11.
- [40] WANG A, GAN X, YU J. Simulation of narrow-bandgap mixed Pb-Sn perovskite solar cells with inverted p-i-n structure. *Optical Materials*, 2021, **112**: 110751.
- [41] PANDEY R, SHARMA S, MADAN J, *et al.* Numerical simulations of 22% efficient all-perovskite tandem solar cell utilizing lead-free and low lead content halide perovskites. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2022, **32**(1): 014004.
- [42] MINEMOTO T, KAWANO Y, NISHIMURA T, *et al.* Theoretical analysis of band alignment at back junction in Sn-Ge perovskite solar cells with inverted p-i-n structure. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, **206**: 110268.
- [43] GHIMIRE K, ZHAO D, YAN Y, *et al.* Optical response of mixed methylammonium lead iodide and formamidinium tin iodide perovskite thin films. *AIP Advances*, 2017, **7**(7): 075108.
- [44] GOYAL A, MCKECHNIE S, PASHOV D, *et al.* Origin of pronounced nonlinear band gap behavior in lead-tin hybrid perovskite alloys. *Chemistry of Materials*, 2018, **30**(11): 3920.
- [45] RAJAGOPAL A, STODDARD R J, HILLHOUSE H W, *et al.* On understanding bandgap bowing and optoelectronic quality in Pb-Sn alloy hybrid perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(27): 16285.
- [46] MOIZ S A, ALAHMADI A N M. Design of dopant and lead-free novel perovskite solar cell for 16.85% efficiency. *Polymers*, 2021, **13**(13): 2110.



补充材料:

# 锡铅混合钙钛矿太阳能电池垂直组分梯度的溶剂工程调控

代晓栋<sup>1,2</sup>, 张露伟<sup>2</sup>, 钱奕成<sup>2</sup>, 任智鑫<sup>2</sup>, 曹焕奇<sup>2</sup>, 印寿根<sup>2</sup>

(天津理工大学 1. 理学院; 2. 材料科学与工程学院 显示材料与光电器件教育部重点实验室, 天津市光电显示材料与器件重点实验室, 功能材料国家级实验教学示范中心, 天津 300384)

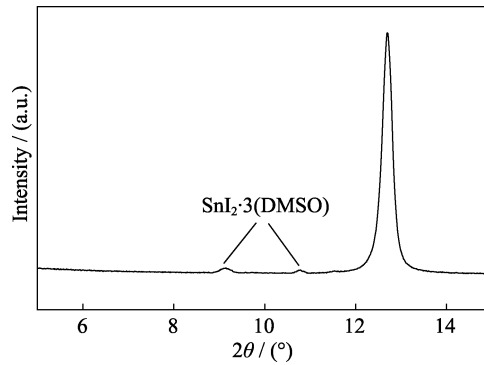


图 S1 SnI<sub>2</sub> 溶液旋涂制备薄膜的 XRD 图谱

Fig. S1 XRD pattern of thin films prepared by spin coating SnI<sub>2</sub>

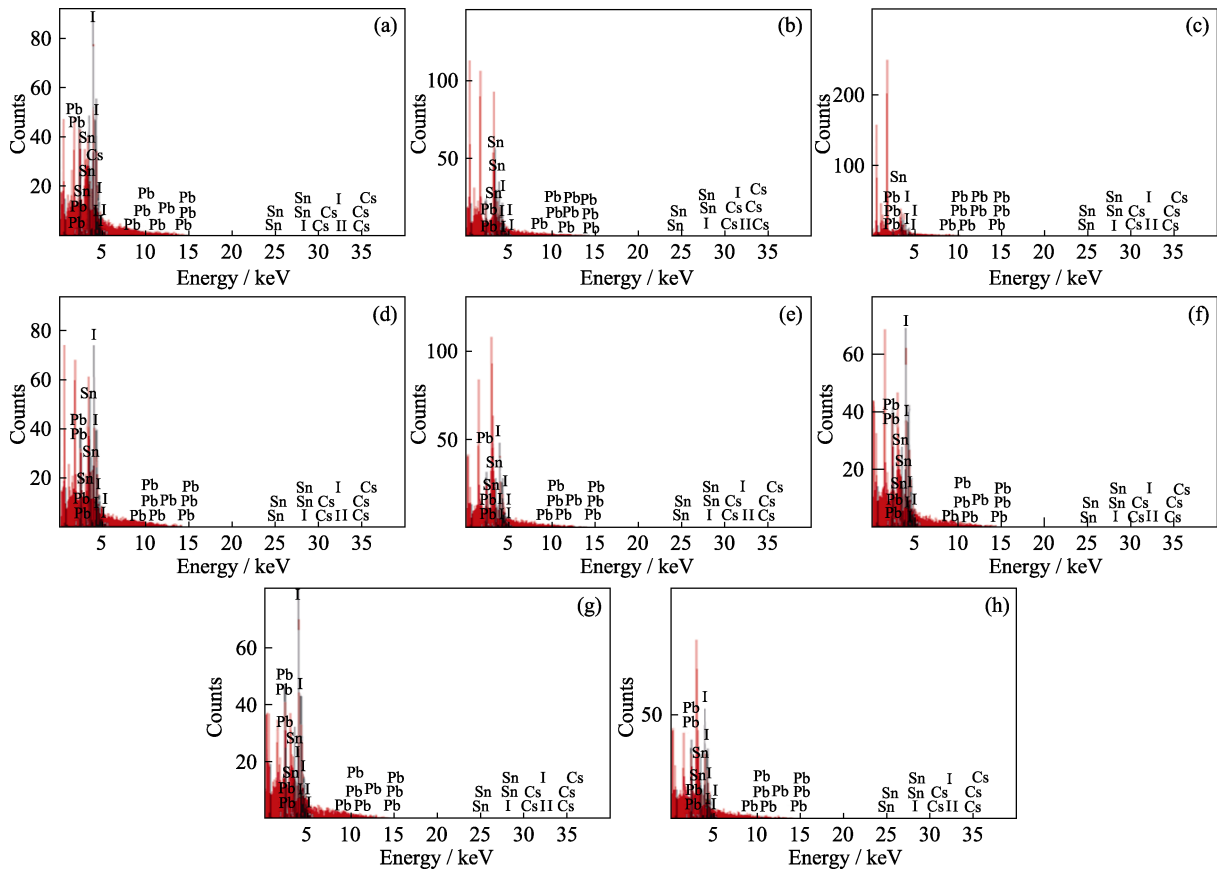


图 S2 (a~d) PF-DMSO<sub>0.50</sub> 薄膜中, 区域 1~4 的 EDS 能谱图; (e~h) PF-DMSO<sub>0.25</sub> 薄膜中, 区域 1~4 的 EDS 能谱图  
Fig. S2 (a-d) EDS spectra of regions 1-4 of PF-DMSO<sub>0.50</sub> film and (e-h) EDS spectra of regions 1-4 of PF-DMSO<sub>0.25</sub> film

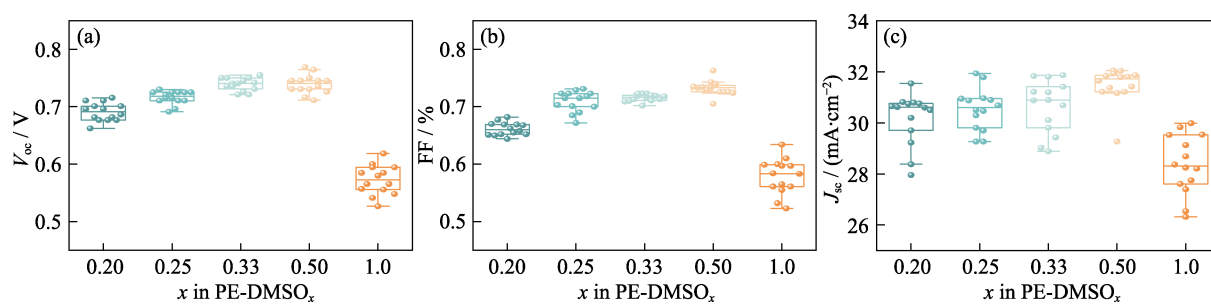


图 S3 PF-DMSO<sub>x</sub> ( $x=0.20, 0.25, 0.33, 0.50, 1.00$ ) 对应器件的(a)开路电压, (b)填充因子和(c)短路电流密度统计图

Fig. S3 Statistical charts of (a) open-circuit voltage, (b) fill factor and (c) short-circuit current density for devices of PF-DMSO<sub>x</sub> ( $x=0.20, 0.25, 0.33, 0.50, 1.00$ )

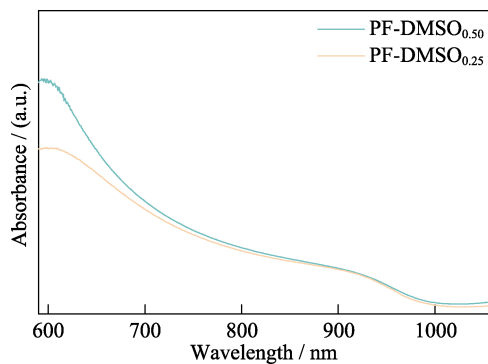


图 S4 PF-DMSO<sub>0.50</sub> 和 PF-DMSO<sub>0.25</sub> 薄膜的紫外-可见吸收光谱

Fig. S4 UV-Vis absorption spectra of PF-DMSO<sub>0.50</sub> and PF-DMSO<sub>0.25</sub>

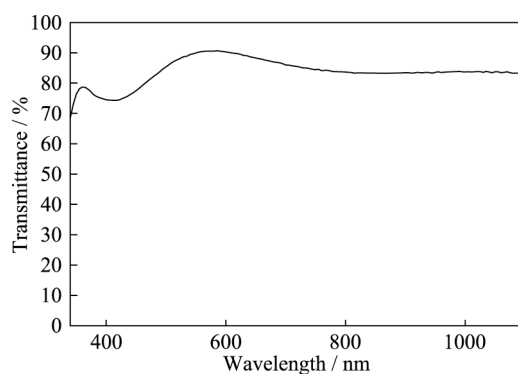


图 S5 实验中用到的 ITO 导电玻璃的透过率

Fig. S5 Transmittance spectrum of ITO conductive glass used in the experiments