

VIP **Perovskite** Very Important PaperZitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 21583–21591

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202107599

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202107599



Fluoridchemie in Zinn-Halogenid-Perowskiten

Jorge Pascual⁺,* Marion Flatken⁺, Roberto Félix, Guixiang Li, Silver-Hamill Turren-Cruz, Mahmoud H. Aldamasy, Claudia Hartmann, Meng Li, Diego Di Girolamo, Giuseppe Nasti, Elif Hüsam, Regan G. Wilks, André Dallmann, Marcus Bär, Armin Hoell und Antonio Abate*

Abstract: Zinn ist der Top-Favorit für den Ersatz von giftigem Blei in Perowskit-Solarzellen. Allerdings kommt es dabei verstärkt zu der unerwünschten Oxidation von Sn^{II} zu Sn^{IV}. Die herkömmlichen Verfahren verwenden SnF₂ in der Perowskit-Vorläuferlösung, um die Bildung von Sn^{IV} zu verhindern. Dennoch bleibt der Wirkmechanismus des Additivs unklar. Um diesen eingehender zu erläutern, untersuchen wir die Fluoridchemie in Zinn-Halogenid-Perowskiten mit einander ergänzenden Analyseverfahren. NMR-Spektroskopie der Vorläuferlösung offenbart eine stark bevorzugte Affinität der Fluoridanionen für Sn^{IV} gegenüber Sn^{II}, wodurch dieses selektiv als SnF₄ komplexiert wird. Harte Röntgenphotoelektronenspektroskopie an Dünnschichten zeigt die geringere Bereitschaft von SnF₄ gegenüber SnI₄, in die Perowskit-Struktur eingebaut zu werden und verhindert somit den Einschluss von Sn^{IV} in der Dünnschicht. Abschließend offenbart Röntgen-Kleinwinkelstreuung den starken Einfluss vom Fluorid auf die kolloidale Chemie der Vorläuferlösungen, der sich direkt auf die darauffolgende Kristallisation auswirkt.

Einleitung

Metallhalogenid-Perowskit-Materialien haben bereits ein enormes Potenzial für die Herstellung von effizienter und stabiler Photovoltaik bewiesen.^[1] Der vorherrschende Typ von Perowskit-Solarzellen (PSCs) basiert jedoch auf Blei, einem Metall, dessen Toxizität und Umweltgefährdung die kommerzielle Anwendung in zahlreichen Bereichen behindern könnte.^[2] Die Bedrohung durch Blei hat Forscher dazu

veranlasst, bleifreie Perowskit-Materialien zu entwickeln, um die hervorragende photovoltaische Leistung zu sichern und gleichzeitig Umweltrisiken zu minimieren. In diesem Sinne sind Zinn-Halogenid-Perowskite aktuell die geeignetsten Vertreter, um die dominierenden bleihaltigen Gegenspieler zu ersetzen.^[3,4] Dennoch haben diese Materialien mit einigen Schwierigkeiten zu kämpfen, die mit ihren inhärenten physikochemischen Eigenschaften zusammenhängen.^[5] Die dabei wesentlichste ist die schnelle Oxidation von Sn^{II} zu Sn^{IV}, die durch die unerwünschte Bildung von Elektronen-Fallen und p-Dotierung des Materials zu einer erheblichen Leistungsminderung führt.^[6] Frühere Forschungsarbeiten haben über Auslöser dieser Oxidation berichtet, wie z. B. das Lösungsmittel,^[7,8] die Prozessbedingungen^[9] oder sogar die spontane Disproportionierung in zinnarmen Umgebungen.^[10] Das Unterbinden dieser Oxidation ist eine der Voraussetzungen, um effiziente und stabile Zinn-Halogenid-PSCs zu erreichen. Aus diesem Grund wurden mehrere Versuche unternommen, um die Oxidation von Sn^{II} zu verhindern. Dazu gehört die Verwendung neuer Lösungsmittelsysteme zur Vermeidung der Oxidation durch Dimethylsulfoxid (DMSO),^[11] der Einsatz von Reduktionsmitteln zur Verringerung des Sn^{IV}-Gehaltes, wie metallisches Sn-Pulver^[12] oder hypophosphorige Säure^[13] oder die Einführung von Additiven zur Minderung der Bildung von Sn^{IV}, wie das allgegenwärtige SnF₂.^[6,14]

SnF₂ hat einen bemerkenswerten Erfolg als Additiv im Bereich der Zinn-Halogenid-Perowskite erzielt. Seit seiner ersten Verwendung in PSCs durch Kumar und Mitarbeiter,^[15] hat es sich im Laufe der Zeit als unabdingbar erwiesen, um

[*] Dr. J. Pascual,^[1] M. Flatken,^[1] Dr. R. Félix, G. Li, M. H. Aldamasy, Dr. C. Hartmann, Dr. M. Li, E. Hüsam, Dr. R. G. Wilks, Prof. M. Bär, Dr. A. Hoell, Prof. A. Abate
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH
Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin (Deutschland)
E-Mail: jorge.mielgo@helmholtz-berlin.de
antonio.abate@helmholtz-berlin.de

Dr. S.-H. Turren-Cruz
Institute of Advanced Materials (INAM), Jaume I University
Castelló de la Plana (Spanien)

M. H. Aldamasy
Egyptian Petroleum Research Institute
Cairo (Ägypten)

Dr. D. Di Girolamo, Dr. G. Nasti, Prof. A. Abate
Department of Chemical, Materials and Production Engineering,
University of Naples Federico II
80125 Naples (Italien)

Dr. A. Dallmann
Institut für Chemie, Humboldt Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Str. 2, 12489 Berlin (Deutschland)

Prof. M. Bär
Department of Chemistry and Pharmacy, Friedrich-Alexander Uni-
versität Erlangen-Nürnberg (FAU)
91058 Erlangen (Deutschland),
und
Department for X-ray Spectroscopy at Interfaces of Thin Films,
Helmholtz-Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy
(HIERN)
12489 Berlin(Deutschland)

[†] Diese Autor:innen haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) der Autor:innen sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202107599> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

gute Ergebnisse zu erzielen (Abbildung 1 a). Es gibt kaum Berichte über gute Zelleigenschaften ohne SnF_2 ; in Ausnahmefällen wird SnCl_2 verwendet,^[16,17] das sich ähnlich wie SnF_2 zu verhalten scheint, oder 2D-Materialien, die eine weitere beliebte Strategie für die Entwicklung zinnbasierter Perowskite darstellen.^[18–20] Die Attraktivität von SnF_2 in der Gesellschaft ist so groß, dass die Anzahl der Studien, in denen es (und auch SnCl_2) nicht verwendet wird, im Laufe der Jahre schnell stagnierte und im Jahr 2020 unter 10 % der gesamten Publikationen über Zinn-Halogenid-Perowskite lag (Abbildung S1). Der Grund für seinen Erfolg liegt vor allem in der Unmöglichkeit, photovoltaisches Verhalten in den ohne ihn hergestellten Solarzellen zu realisieren. In Abbildung 1 b haben wir Daten aus Studien gesammelt, in denen Solarzellen mit und ohne SnF_2 hergestellt wurden.^[15,21–27] Die Verbesserung des Effizienzgrades sowohl für anorganische als auch für hybride Zinn-Halogenid-Perowskite ist enorm, mit einer fast vernachlässigbar geringen Effizienz für die SnF_2 freien Fälle. Eine der am häufigsten berichteten Optimierungen ist die

bessere Substratbedeckung und Filmmorphologie, die mit SnF_2 erzielt werden kann,^[22,25,28] was darauf schließen lässt, dass SnF_2 die Kristallisation beeinflusst, ein weiterer Faktor, der noch unerforscht ist. Gleichwohl muss seine Zugabe kontrolliert werden, da ein zu hoher Gehalt an SnF_2 zu einer Phasentrennung führen kann.^[22,25,28] Ein anderer häufig betrachteter Effekt ist die Fähigkeit von SnF_2 , die Bildung von Sn^{IV} und den damit verbundenen Defektanteil zu reduzieren, wobei die berichteten Vorteile in der Regel eine reduzierte Rekombination sind^[24] und eine Blauverschiebung des Absorptionseintritts.^[24,29,30] Außerdem fanden Savill und Mitarbeiter heraus, dass bereits geringe Mengen an SnF_2 ausreichen, um die Bildung von Sn^{IV} in Zinn-Blei-Perowskiten positiv zu beeinflussen.^[29] Dieser Effekt auf die Oxidationsunterdrückung könnte von der Schaffung einer Sn-reichen Umgebung ausgehen, die die Sn-Leerstellen reduziert.^[10] Diese Interpretation wurde bereits bei der ersten Verwendung dieses Additivs von Kumar et al. vorgestellt.^[15] Die Frage, was das Fluorid bewirkt und warum wir die Sn-reiche Umgebung nicht einfach mit einem höheren SnI_2 -Verhältnis in Bezug auf FAI bereitstellen, bleibt jedoch unbeantwortet. Diesbezüglich wurden bereits von Yokoyama et al. andere Sn^{II} -Spezies, die den gleichen positiven Effekt aufweisen könnten diskutiert.^[31] Die Verwendung eines SnI_2 -Überschusses führte auch zu guten Ergebnissen in einer der ersten Studien über anorganische Zinn-Halogenid-Perowskite.^[32]

Insgesamt führen die Berichte in der Literatur durchweg zu den gleichen Ergebnissen: SnF_2 hat einen entscheidenden positiven Einfluss auf die Bildung hochwertiger ASnX_3 (mit $\text{A} = \text{Methylammonium} (\text{MA}^+)$, $\text{Formamidinium} (\text{FA}^+)$ und Cs^+ und $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- und I^-) Schichten und spielt eine besondere Rolle bei der Stabilität dieser Materialien gegenüber ihrer Oxidation zu Sn^{IV} . Diese beiden möglicherweise zusammenhängenden Aspekte sind der Schlüssel dazu, dass SnF_2 das vorherrschende, robusteste Additiv im Bereich der zinnbasierten Perowskite ist. Obwohl der Einfluss und die Funktionsweise von SnF_2 in den Dünnschichten ausgiebig erforscht wurden, bleiben der chemische Mechanismus und damit verbundene Einfluss bei der Verarbeitung völlig unbekannt. Die Einführung eines genauen Schemas seiner Wirkungsweise bleibt ein Muss in diesem Fachgebiet. Dieser Fortschritt würde den Zugang zu einer optimierten Anwendung eröffnen und dabei unterstützen, in Zukunft neue Additive zu identifizieren.

In dieser Arbeit erklären wir den Ursprung der vorteilhaften Eigenschaften von SnF_2 bei der Verarbeitung und Stabilität gegenüber Oxidation von Zinn-Halogenid-Perowskiten, indem wir die Chemie des Fluorids in Lösung untersuchen. Unter Verwendung einer Kombination von komplementären Lösungs- und Filmcharakterisierungstechniken zeigen wir, dass die Rolle von SnF_2 nicht auf die resultierende Dünnschicht beschränkt ist, sondern auch die Eigenschaften der Vorläuferlösung und damit deren Verarbeitung kritisch beeinflusst. Die Untersuchung der Lösungseigenschaften von Fluorid in Formamidinium (FA)-basierten FASnI_3 -Vorläuferlösungen mittels ^{119}Sn - und ^1H -NMR ergab eine stark vorherrschende Affinität des Fluorid-Anions für Sn^{IV} gegenüber Sn^{II} . Mit Hilfe von Harter Röntgenphotoelektronenspektroskopie (HAXPES), demonstrieren wir, wie SnF_2 den

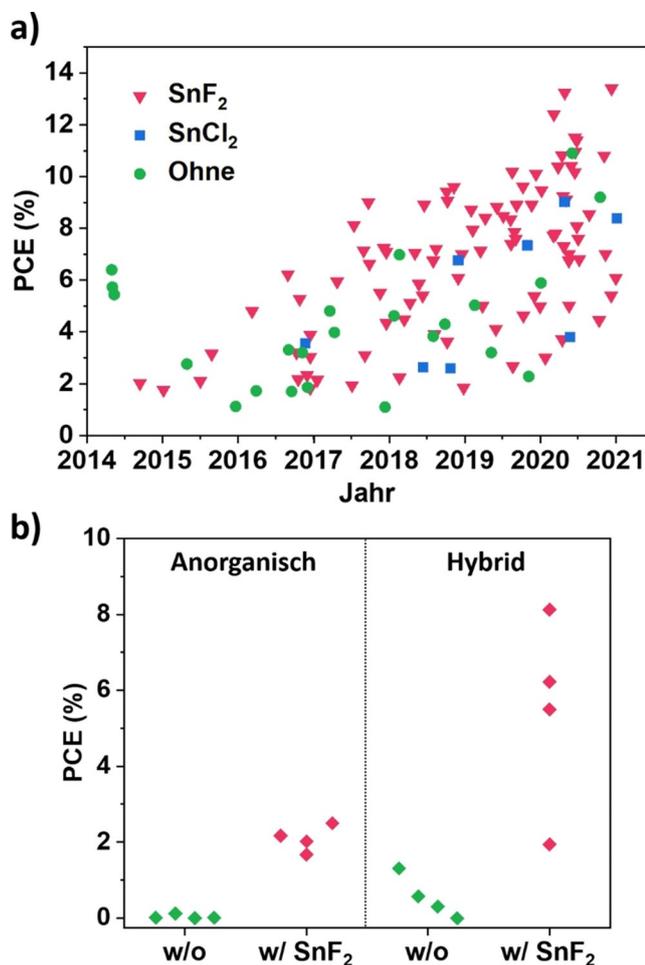


Abbildung 1. a) Höchste Effizienzen (PCE), die in der Literatur zu Zinn-Halogenid-Perowskiten berichtet wurden, enthält Solarzellendaten unter Verwendung von SnF_2 , SnCl_2 als Additiv oder ohne diese, geordnet nach Datum bis Jan. 2021. b) Vergleich der Leistungsverbesserung von Solarzellen in anorganischen und hybriden Zinn-Halogenid-Perowskiten mit und ohne Zugabe von SnF_2 , extrahiert aus Studien in der Literatur, in denen ein Vergleich durchgeführt wird.^[15,21–27]

Sn^{II} -Gehalt in Perowskit-Proben erhöht. Dies deutet darauf hin, dass Sn^{IV} partiell daran gehindert wird, in die Perowskit-Schicht eingebaut zu werden. Gleichzeitig ermöglicht Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS) neue Einblicke, wie das Fluorid-Anion die Wechselwirkung der Perowskit-Untereinheiten in Lösung modifiziert und so verbesserte homogene Kristallwachstumsbedingungen ermöglicht. Darüber hinaus belegen Experimente mit anderen Fluorid-Spezies und SnCl_2 , dass diese Effekte nicht exklusiv für SnF_2 gelten. Somit macht die Chemie einer harten Lewis-Base wie Fluorid, kombiniert mit der Sn-reichen Umgebung, SnF_2 zu einem sehr geeigneten Additiv für die Entwicklung von Zinn-Halogenid-Perowskiten.

Ergebnisse und Diskussion

Bisherige Forschungsarbeiten ergaben, dass SnF_2 den Sn^{IV} -Gehalt in Lösungen und Filmen reduzieren kann.^[14,30] Die Redox-Aktivität kann jedoch die vielfältigen Effekte von SnF_2 in ASnX_3 -Perowskiten nicht vollständig erklären. Daher postulieren wir, dass SnF_2 an einer weiteren Art chemischen Reaktion beteiligt sein muss. In frühen Stadien der Entwicklung von Zinn-Halogenid-Perowskiten dachte man, dass eine Gelbfärbung der Lösung die Eliminierung von Sn^{IV} durch dessen Reduktion mittels SnF_2 impliziert.^[28] Anhand von NMR decken wir auf, dass zwischen Sn^{IV} und SnF_2 keine Redoxreaktion, sondern eine einfache Liganden-Austauschreaktion stattfindet, bei der farbloses SnF_4 in Lösung entsteht. In diesem Zusammenhang haben wir FASnI_3 -Vorläuferlösungen mit und ohne SnF_2 und Sn^{IV} hergestellt, um deren charakteristische Chemie zu untersuchen. Durch ^{119}Sn -NMR können verschiedene elektronische Umgebungen des Sn-Kerns erkannt werden, wodurch die in der Lösung vorhandene Sn-Spezies identifiziert werden kann, einschließlich der Oxidationsstufen desselben Kerns.

Abbildung 2a zeigt den Farbwechsel von orange zu hellgelb bei einer 1 M FASnI_3 -Lösung in DMSO unter Zugabe von SnF_2 . Nach der gleichen Methode haben wir SnF_2 zu einer Sn^{IV} -haltigen Lösung gegeben, nachdem diese durch Erhitzen auf 100°C für 3 Std gealtert wurde. Saidaminov et al. und auch wir haben kürzlich beschrieben, dass diese thermische Behandlung die Sn^{II} -Oxidation in DMSO-Lösungen fördert.^[7,8] Die Farbe der gealterten Lösung geht von einem intensiven Rot zu einem blassen Gelb, wie auch bei der frischen Probe, über. Im Gegensatz zur frischen Lösung wissen wir, dass jedoch ein gewisser Gehalt an Sn^{IV} in der gealterten Lösung vorhanden ist. Dennoch ist die Farbe nach SnF_2 für die gealterte Lösung die gleiche wie für die frische Lösung, was darauf hindeutet, dass sich die Eigenschaften in der Lösung unabhängig vom Sn^{IV} -Gehalt ändern.

^{119}Sn -NMR der frischen Lösung zeigt weder die Eliminierung noch die Bildung von Sn^{IV} , obwohl sich die Farbe zu blassgelb ändert (Abbildung 2b). Wir beobachten jedoch eine Abschirmung von Sn^{II} , was zu einer Änderung der chemischen Verschiebung von -574 ppm zu -604 ppm führt. Bezüglich der beiden Sn^{II} -Spezies, SnI_2 und SnF_2 , können diese in Lösung nicht unterschieden werden, da sie in einem einzigen Signal auftauchen, das zur durchschnittlichen elektro-

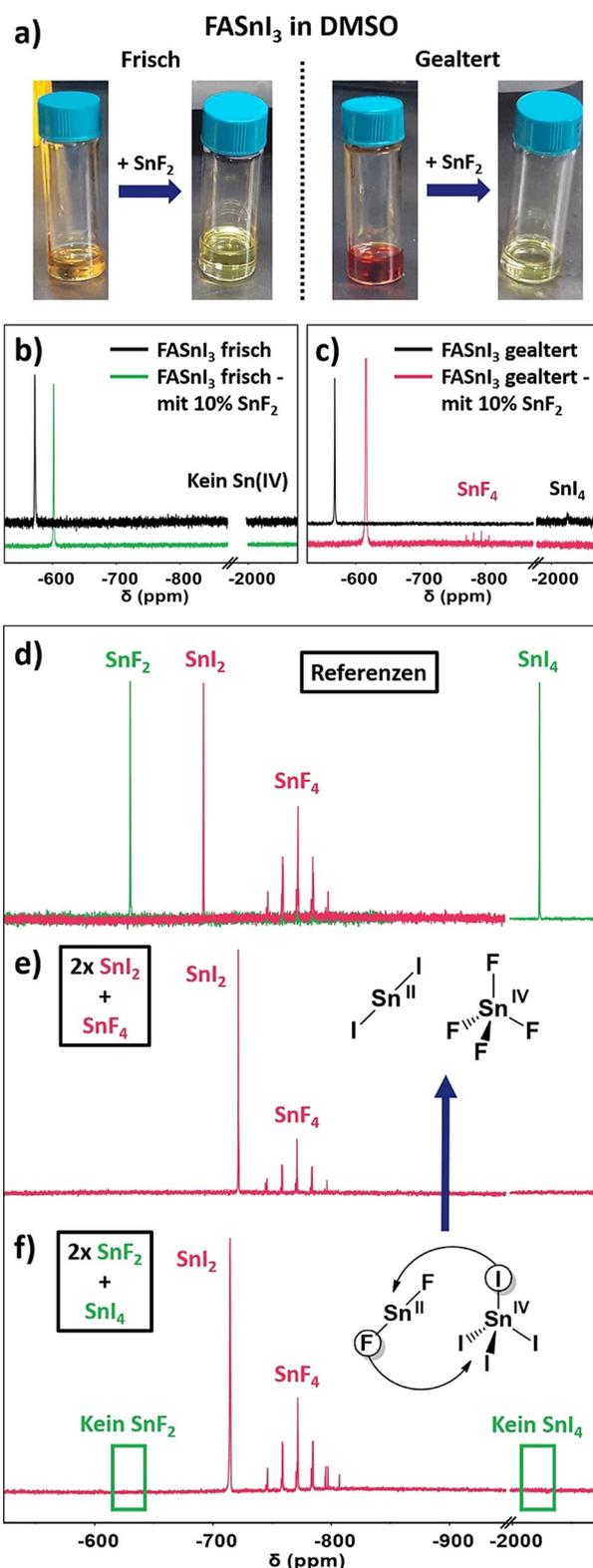
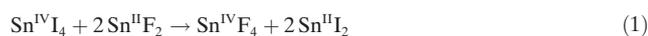


Abbildung 2. a) Bilder von frischen und gealterten FASnI_3 -Lösungen in DMSO mit und ohne die Zugabe von SnF_2 in 10 mol%; die jeweiligen ^{119}Sn -NMR-Spektren von b) frischen und c) gealterten Lösungen; d) ^{119}Sn -NMR-Spektren von SnF_2 , SnI_2 , SnF_4 und SnI_4 in DMSO. Weitere Informationen zur Herstellung der Lösungen sind in Abbildung S3 gegeben. ^{119}Sn -NMR-Spektren der Mischungen von e) $2 \times \text{SnI}_2$ und SnF_4 sowie f) $2 \times \text{SnF}_2$ und SnI_4 . Die Signalvergrößerung hierbei ist zu Anschauungszwecken angepasst.

nischen Umgebung von Sn^{II} in Lösung gehört. In diesem Sinne verschiebt die Zugabe zunehmender Mengen von SnF_2 den Sn^{II} -Peak auf relativ lineare Weise zu niedrigeren Werten der chemischen Verschiebung, wie in Abbildung S2 dargestellt. Im Gegensatz zur frischen Lösung zeigt die gealterte FASnI_3 -Lösung das erwartete SnI_4 -Signal bei -2025 ppm. Nach Zugabe von SnF_2 verschwindet dieser Peak, und ein Quintuplett erscheint bei -770 ppm (Abbildung 2c). Um die gebildete Spezies zu identifizieren, haben wir Lösungen in DMSO von SnI_2 , SnI_4 , SnF_2 und SnF_4 mittels ^{119}Sn -NMR gemessen (Abbildung 2d), mit dem Ergebnis, dass die Spezies SnF_4 entspricht. Dieses impliziert, dass SnF_2 nicht Sn^{IV} aus einer oxidierten Probe reduzieren kann. Stattdessen koordiniert es Sn^{IV} über eine Liganden-Austauschreaktion zwischen den Fluoriden von $\text{Sn}^{\text{II}}\text{F}_2$ und den Iodiden des oxidierten $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{I}_4$ [Gl. (1)]:



Wie in Abbildung 2e gezeigt, weist eine farblose Lösung, die SnI_2 und SnF_4 enthält, im NMR beide Signale der gemischten Spezies auf. Wenn jedoch SnF_2 und SnI_4 gemischt werden, werden als resultierende NMR-Spezies nur SnI_2 und SnF_4 beobachtet. Folglich ist die Komplexierungsselektivität von Fluorid-Ionen gegenüber Sn^{IV} absolut (Abbildung 2f). Dies lässt sich leicht durch das Konzept der „harten und weichen (Lewis-)Säuren und Basen“ (d.h. HSAB-Theorie) der verschiedenen gelösten Spezies erklären. Fluorid ist ein kleines, nicht polarisierbares, sehr elektronegatives Anion, das eine stärkere Affinität zu einem ähnlich gearteten Kation, d.h. Sn^{IV} , zeigt, das kleiner und elektronegativer ist als sein reduziertes Gegenstück Sn^{II} . Dieser harte Lewis-Base-Charakter von Fluoridanionen wurde bereits in früheren Arbeiten an Bleihalogenid-Perowskiten genutzt, da sie aufgrund ihrer starken Bindungen mit Pb^{II} Vakanzen passivieren können.^[33] Im vorliegenden Fall stellen wir fest, dass die Funktion des Fluorids mit der Sn^{IV} -Komplexierung verbunden ist. Gleichzeitig sollte die Passivierung von unterkoordiniertem Sn^{II} in Dünnschichten nicht ausgeschlossen werden.

Die bisher einzige Aufzeichnung dieser Spezies ist in der Publikation von Nakamura und Mitarbeitern zu verzeichnen. Die Autoren verwenden ein SnF_2 -selektives Reduktionsmittel zur effektiven Erzeugung von Sn^0 -Nanopartikeln, um Sn^{IV} aus der Lösung zu entfernen.^[34] Obwohl die Bildung von SnF_4 nicht besonders diskutiert wird da es keinen Einfluss auf ihren Mechanismus hat, zeigen die ^{119}Sn -NMR-Spektren in ihrer Arbeit das entsprechende Signal, ebenfalls ein Multipllett, welches SnF_4 bei etwa -750 ppm entspricht, nach Zugabe von SnF_2 zu einer Sn^{IV} -haltigen Lösung. Diese unterschiedliche Multiplizität, die das SnF_4 -Signal im ^{119}Sn -NMR im Vergleich zu den übrigen Sn -Spezies aufweist, kann durch die Kopplung zwischen den Sn - und Halogenid-Kernen erklärt werden. SnF_4 hat vier chemisch äquivalente ^{19}F -Spins (jeder mit Spin $1/2$), mit denen es koppeln kann, was zu einem perfekten Quintuplett führt, wie beobachtet. In this sense, we would expect to observe a triplet for SnF_2 . Allerdings sind die vier Koordinationsstellen in SnF_2 nicht gesättigt, so dass ein Austausch mit anderen Verunreinigungen, wie z. B. Wasser, erfolgt. Birchall und Dénès fanden das gleiche Verhalten. Sie

behaupteten, dass die fehlende Kopplung zwischen ^{19}F und ^{119}Sn auf den Austausch zwischen verschiedenen hydratisierten Arten von SnF_2 zurückzuführen ist.^[35] Unsere Proben enthalten Wasser, da nicht wasserfreies $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ als Lösungsmittel für die NMR-Experimente verwendet wurde, und stimmen somit mit den zuvor berichteten Erfahrungen überein. Für andere Spezies tritt keine Aufspaltung auf, da Chlorid, Bromid und Iodid keine NMR-aktiven Kerne in nennenswerten Mengen oder mit nachweisbaren Linienbreiten besitzen. Diese Affinität der Fluoride zu Sn^{IV} kann mehrere wichtige Implikationen haben, die den Sn^{IV} -Gehalt in der finalen Schicht reduzieren können. Zum Beispiel bedeutet die starke Präferenz für Sn^{IV} , dass Fluoride es komplexieren könnten, sobald es erzeugt wird, sei es durch O_2 in der Umgebung oder durch DMSO-getriebene Oxidation.^[7,8,11] Tatsächlich sollte man bedenken, dass SnF_2 für andere Lösungsmittel genauso wertvoll sein kann wie in DMSO, da Fluoride bei der Sequestrierung von Sn^{IV} entscheidend sein könnten, sobald es durch dieses Lösungsmittel oxidiert wird, was es weniger schädlich macht. Die Umsetzung von SnI_4 zu SnF_4 wird auch die kürzlich von Lanzetta et al. beschriebenen SnI_4 -getriebenen Zersetzungswege unterbinden.^[36] Darüber hinaus kann die selektive Komplexierung von Sn^{IV} als SnF_4 dessen Fähigkeit zur Bildung eines perowskitähnlichen Komplexes in Lösung behindern. Für SnF_2 wurde vielfach berichtet, dass der Überschuss dieses Materials zur Phasentrennung tendiert.^[22,25,28] Wenn Sn^{IV} als SnF_4 zurückgehalten wird, wäre es eine Herausforderung, diese Form in das Perowskit-Gitter einzubauen. Stattdessen würde es an die Korngrenzen verlagert oder sogar aus der Dünnschicht ausgeschieden werden. Infolgedessen können die Punktdefekte, die durch eingebautes Sn^{IV} in Perowskit-Gitter entstehen, deutlich reduziert werden. Um dies zu beweisen, haben wir durch Analyse der ^1H -NMR dieser Lösungen die Fähigkeit der verschiedenen Sn^{IV} -Spezies, sich mit FAI zu koordinieren, verglichen. Abbildung S4 zeigt, wie alle SnI_2 (FASnI_3), SnF_4 und SnI_4 die Aufspaltung der FAI-Amino-Protonen verursachen, was auf einen gewissen Grad an Wechselwirkung zwischen den Spezies hinweist. Allerdings sind die Signale für alle N- und C-gebundenen Protonen in der FASnI_3 -Lösung (in der die Bildung erster Perowskit-Vorordnung in Lösung stattfindet) leicht abgeschirmt, während für den Fall von SnF_4 keine Abschirmung vorliegt. Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung von SnF_4 -Spezies eine geringere Affinität zu Perowskit-Vorläufern haben könnte. Darüber hinaus ist die Verschiebung für SnI_4 sehr ausgeprägt, was auf eine starke Koordination mit FAI und eine erhöhte Fähigkeit, in den Perowskit eingebaut zu werden, hindeuten könnte. Dies hätte negative Auswirkungen auf die photovoltaischen Eigenschaften der resultierenden Dünnschichten.

Die Folgen der Sn^{IV} -Komplexierung durch Fluorid bei der Herstellung von FASnI_3 Dünnschichten hinsichtlich der chemischen Umgebung von Sn wurden mittels HAXPES untersucht. Dazu wurden gezielt 10 mol % SnF_2 , SnI_2 , SnF_4 und SnI_4 zu FASnI_3 -Vorläuferlösungen hinzugefügt. Abbildung 3 zeigt HAXPES-Spektren des Sn -4d-Energiebereichs der FASnI_3 -Proben, die mit und ohne verschiedene Zusätze hergestellt wurden, gemessen mit Anregungsenergien von 2 keV bzw. 6 keV. Es ist möglich, die Probertiefen der HAXPES-

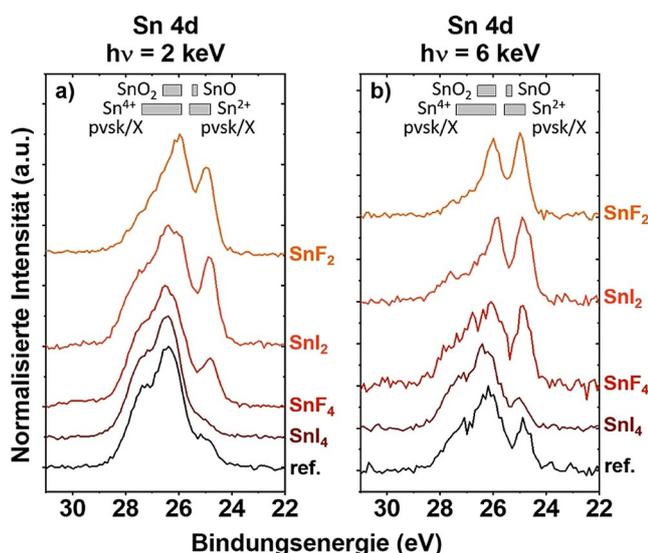


Abbildung 3. HAXPES-Spektren der Sn 4d-Kernniveaus von FASnI_3 -Schichten, die ohne („ref.“) und mit 10 mol % SnF_2 , SnI_2 (Überschuss), SnF_4 und SnI_4 hergestellt wurden, gemessen mit a) 2 keV- und b) 6 keV-Anregungsspannung, normalisiert auf die maximale Intensität (nach Untergrundkorrektur). Die verwendeten Additive sind neben den entsprechenden Spektren gekennzeichnet. Die grau gefüllten Kästen bezeichnen die Bindungsenergie von $\text{Sn } 4d_{5/2}$ von Sn-basierten Referenzverbindungen, die in der Literatur berichtet wurden.^[29,35–37] „ Sn^{2+} pvsK/X“ steht für Perowskit-(Zinn-Halogenid-Salz)-Verbindungen mit verschiedenen ASnX_3 (SnX_2)-Zusammensetzungen. „ Sn^{4+} pvsK/X“ steht für Perowskit-(Organo-Zinn-Halogenid)-Verbindungen mit verschiedenen ASnX_6 (Ph_3SnX)-Zusammensetzungen.

Messungen durch unterschiedliche Anregungsenergien zu variieren, d. h. die 2 keV-Daten sind oberflächensensitiver als die 6 keV-Daten (siehe Abschnitt Methoden). Die in Abbildung 3 gezeigten Spektren weisen keine Linienform auf, die einem einzelnen $\text{Sn } 4d_{5/2}\text{-}4d_{3/2}$ Dublett-Peak entspricht (d. h. mit einem Flächenverhältnis von $3:2 = 4d_{5/2}:4d_{3/2}$ und einer $4d_{5/2}\text{-}4d_{3/2}$ Spin-Orbit-Separation von $\approx 1,1$ eV).^[30,40] dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass spektrale Beiträge von mehr als einer chemischen Sn-Spezies detektiert werden. Insgesamt deuten die Sn 4d-Spektren auf wesentliche Beiträge in den Bereichen der Bindungsenergie (BE) ($24,9 \pm 0,1$) eV und ($26,2 \pm 0,2$) eV hin, die den in der Literatur berichteten Werten für Sn $4d_{5/2}$ von Sn-basierten Perowskit-/Halogenid- und Oxid-Referenzverbindungen entsprechen, bei denen Sn in Sn^{2+} - bzw. Sn^{4+} -Umgebungen vorliegt.^[30,37–39] Da die Sn 4d BE-Werte von Sn^{2+} (SnO) und Sn^{4+} (SnO_2) Oxidverbindungen energetisch mit den jeweiligen Sn-Umgebungen überlappen, die im Probenatz erwartet werden (d. h. FASnI_3 und die verschiedenen Sn-basierten Additive) und O-verbundene Linien in den HAXPES-Messungen detektiert wurden, enthalten die Sn 4d-Spektren in Abbildung 3 wahrscheinlich von Sn-Oxid abgeleitete spektrale Merkmale und bestehen somit aus mehr als zwei Dublett-Peaks. Der Vergleich der Spektren in Abbildung 3a mit den Spektren in Abbildung 3b zeigt, dass die Sn^{4+} -verwandten Merkmale mit hohem BE in den 2 keV-Messungen stärker ausgeprägt sind als in den 6 keV-Messungen, was auf ein erhöhtes Vorkommen der Sn^{4+} -verwandten Spezies (in Form von SnO_2 oder SnX_4) in der Nähe

der Oberfläche der Proben hinweist als in den Tiefen ihrer Masse. Signifikante Unterschiede in der Linienform der Spektren für ein gegebenes Anregungsset zeigen ausgeprägte Veränderungen in der chemischen Sn-Umgebung der untersuchten Proben in Bezug auf das Vorhandensein/Fehlen und die Art der Additive. Die Spektren von Proben mit Sn^{2+} - oder F-haltigen Additiven zeigen einen signifikanten Anstieg des Sn^{2+} -bezogenen Signals bei niedrigen BE. Das Ergebnis steht im Einklang mit den oben beschriebenen NMR-Ergebnissen, wonach das Abfangen von Sn^{IV} in Form von fluoridierten Spezies dessen Einbau in die Schichten verhindert. Die beobachtete Varianz der Eigenschaften an der Oberfläche der Proben, die mit den Handhabungsbedingungen der Sn-basierten Perowskit-Proben zusammenhängt (wie bereits berichtet,^[30] wird in den Supporting Information ferner diskutiert, vgl. Abbildung S5), verhindert jedoch, dass die vorliegende Interpretation der HAXPES-Ergebnisse mit statistischer Sicherheit zusätzliche Folgerungen über den Einfluss einzelner Additive zulässt. Wie bereits in Abbildung 2a dargestellt, begründen wir die Farbänderung von FASnI_3 in DMSO mit der Änderung der Eigenschaften der Lösung und mit nicht dem Sn^{IV} -Gehalt. Dennoch ist es entscheidend, die Gründe zu verstehen, die zu dieser Veränderung geführt haben, da wir erwarten, dass sie einen entscheidenden Einfluss auf die Kristallisationsdynamik haben.

Hier nutzen wir die Transmissions- Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS), um die Wirkung von SnF_2 auf die Perowskit-Vorstufen in Lösung aufzudecken. Dabei zeigt ein vorgeschlagener Keimbildungsmechanismus, dass die Verwendung von SnF_2 ein homogen organisiertes Wachstum fördert, was zu einer Verbesserung der Kristallqualität führt. Unter Verwendung des SAXS-Instruments an BESSY II bei Röntgenenergien von 8 keV und 10 keV ($\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$) decken wir einen q -Bereich von $0,05$ bis $8,5 \text{ nm}^{-1}$ ab (Größenbereich: $209,4\text{--}0,74 \text{ nm}$). Abbildung 4a vergleicht die SAXS-Streukurve einer reinen FASnI_3 -Lösung in DMSO mit FASnI_3 , das SnF_2 enthält. Auf den ersten Blick zeigt der Vergleich keine signifikanten Differenzen. Durch einen Modell-Fit mit Hilfe der Software SASfit©,^[41] die mehrere verschiedene Form- und Strukturfaktoren anbietet, die unterschiedliche Arten von Teilchen und deren Wechselwirkung beschreiben, lassen sich dennoch kleine Änderungen bezüglich des Interaktionsverhaltens der Teilchen im hohen q -Bereich beobachten. Hier erfordert die Interpretation jedoch besondere Vorsicht, da man sich bereits in der Größenordnung der interatomaren Abstände befindet. Das prinzipielle Verhalten der initialen Perowskit-Vorstufe ist stark abhängig von der spezifischen Lösungsumgebung. Die Literatur belegt, dass Lösungsmittel mit einer niedrigeren Donatorzahl schwach interagieren, während stärker donierende Lösungsmittel stark mit dem Metall einer Perowskit-Vorstufenlösung wechselwirken.^[42] Somit neigen stärker donierende Lösungsmittel dazu, die Iodidkoordination des Metalls zu behindern. Da DMSO bekanntermaßen stark donierend ist und daher den Perowskit-Kristallisationsprozess verlangsamt, inkludieren wir an dieser Stelle N,N -Dimethylformamid (DMF) mit geringer donierender Wirkung, um den möglichen Einfluss von SnF_2 auf die frühen Stadien der Kristallisation eingehender zu untersuchen. Abbildung S6 zeigt den gleichen

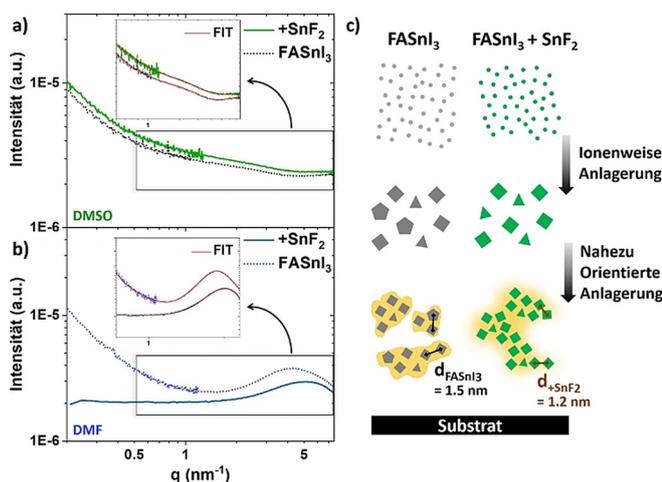


Abbildung 4. SAXS gemessen an verschiedenen FASnI_3 -Vorläuferlösungen. SAXS-Kurven von FASnI_3 (gepunktete Linie) im Vergleich zu FASnI_3 mit SnF_2 -Zusatz (durchgezogene Linie) in a) DMSO und b) DMF, sowie der entsprechende Fit, der in den vergrößerten Darstellungen in Rot angegeben ist. c) Vorgeschlagerener Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus in FASnI_3 -Vorläuferlösung, der durch den Zusatz von SnF_2 beeinflusst wird, wobei die verschiedenen Formen (Dreieck, Viereck, Fünfeck) schematisch die mögliche Diversität der Untereinheiten beschreiben sollen.

Effekt auf die Farbe von SnF_2 in DMF wie in DMSO, als Beweis, dass die gleiche visuelle Veränderung stattgefunden hat. Die in Abbildung 4b dargestellte Ausprägung eines Maximums in der SAXS-Streukurve von FASnI_3 in DMF zeigt einen deutlichen Unterschied im Vergleich zur Streukurve des reinen FASnI_3 in DMSO. Das Maximum entsteht aufgrund eines dominanten Strukturfaktors, der durch die Partikelinteraktion hervorgerufen wird. Der mittlere Abstand d zwischen den Massenzentren der einzelnen wechselwirkenden Teilchen kann, wie von Raghuvanshi et al. diskutiert, anhand der Größe von q beim Peakmaximum berechnet werden.^[43] Für die reine FASnI_3 -Lösung in DMF ergibt sich daraus ein mittlerer Abstand d von etwa 1,5 nm. Die Zugabe von SnF_2 zur Lösung führt zu einer Verschiebung dieses Peakmaximums zu höheren q -Werten und damit zu einem geringeren mittleren d -Abstand von 1,2 nm. Neben der Verschiebung des Maximums verschwindet auch die Steigung bei niedrigeren q -Werten. Die flache negative

Steigung sowohl für DMF- als auch für DMSO-Lösungen deutet auf das Vorhandensein größerer Strukturen mit einer breiten Größenverteilung (> 100 nm) in der Lösung hin. Wir nehmen an, dass die größeren Dimensionen Aggregate darstellen, die aus kleinen, interagierenden Untereinheiten bestehen, die durch ionenweise Anlagerung gebildet werden. Wir klassifizieren diese Untereinheiten als Teilchen bzw. Cluster mit einer durchschnittlichen Größe von 0,4 nm. Im DMF-Fall nehmen wir an, dass sich diese Aggregate durch nahezu orientierte Anlagerung formen, wie sie auch in der nicht-klassischen Nukleationstheorie als vorgeordnete Anordnungen beschrieben werden (Abbildung 4c).^[44–46] Der gut ausgeprägte Strukturfaktor-Peak belegt dies. Er zeigt den wiederkehrenden Abstand d zwischen den Untereinheiten, der den mittleren Abstand zwischen den Massenzentren der

Teilchen darstellt und somit aufgrund der hohen Elektrodichte von Zinn als Zinn-Zinn-Abstand angesehen werden könnte. Ein spezifischer wiederkehrender Abstand d ist auch im Falle der SnF_2 -Addition zu erkennen. Es gibt jedoch keine negative Steigung bei niedrigen q -Werten, die den größeren übergeordneten Strukturen zugeordnet werden. Daraus schließen wir, dass die Gesamtgrößenverteilung insgesamt homogener erscheint. Die fast orientierte Anlagerung mit dem wiederkehrenden Abstand d von 1,2 nm ist möglicherweise wesentlich umfangreicher als in der reinen FASnI_3 -Lösung bis unendlich groß. Zusätzlich haben wir für jede Probe mehrere Messdurchläufe ausgeführt, um zu zeigen, dass keine Bestrahlungsschäden entstanden sind (Abbildung S7).

Vorgeordnete Gruppierungen von Untereinheiten bilden den Ausgangspunkt für die weitere Kristallisation einer dünnen Schicht auf einem Substrat. Die breite Größenverteilung kleinerer Aggregate könnte zu Dünnschichten führen, die ungeordnete Poren enthalten, weil die Verdunstung des Lösungsmittels Löcher zwischen den vorgeordneten Gesamteinheiten hinterlässt. Stattdessen unterstützt die gleichmäßigere Größenverteilung durch eine stärker orientierte Anlagerung der Untereinheiten ein homogen verteiltes Kristallwachstum, eine geeignete Substratbedeckung und eine verbesserte Morphologie, genau das, was auch bei der SnF_2 -Addition in der Literatur beobachtet wird.^[22,25,28] Unter der Prämisse der bereits fortgeschrittenen Aggregation der Elemente in DMF kann ein ähnlicher Mechanismus in den späten Stadien der verstärkten Kristallisation für den Fall von DMSO erwartet werden. Durch das Ausüben von Druck mittels Spin-Coating und Lösungsmittelverdampfung steigt die Konzentration von FASnI_3 in der Lösung. Verfolgt man die Entwicklung der SAXS-Streukurven für FASnI_3 -Konzentrationsreihen in DMF und DMSO, so deutet dies darauf hin, dass sich auch im Fall von DMSO ein Strukturformfaktormaximum bei höheren Konzentrationen ausbildet, vergleichbar mit den Streukurven gemessen in DMF (Abbildung S8). In diesem Sinne kann das beobachtete Verhalten für DMF auf ein fortgeschritteneres Stadium der Vorstufenbildung für die DMSO-Vorläuferlösung extrapoliert werden. SnF_2 als Additiv führt also zu einer insgesamt homogeneren Kristallisation der Zinn-Halogenid-Perowskit-Dünnschicht und damit zu einer besseren Morphologie.

Hinsichtlich der durch SnF_2 -Zugabe verursachten Änderung der Lösungsfarbe spekulieren wir, dass Fluorid den Koordinationsgrad der Zinnzentren durch Iodidionen modifiziert und so die Bildung farbiger, hochkoordinierter $[\text{SnI}_x]^{2-x}$ -Einheiten verhindert. Die Tatsache, dass durch die blassgelbe, SnF_2 -haltige Lösung bessere Schichteigenschaften erzielt werden, weist darauf hin, dass, mit der Farbe als Indikator, die Eigenschaften der bereits vorhandenen Formationen in Lösung die Kristallisationsdynamik von Zinn-Halogenid-Perowskiten kritisch beeinflussen. Diese Eigenschaft ist derzeit für diese Materialien untererforscht und erweist sich aufgrund der recht eingeschränkten Prozessbedingungen als wesentlich komplexer und empfindlicher als für ihre Blei-Analoga.

Andere SnX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und deren Einfluss auf die Perowskit-Eigenschaften werden ebenfalls häufig in der Li-

teratur diskutiert.^[16,17,47] Wir haben auch SAXS an FASnI_3 -Vorläuferlösungen nach SnX_2 -Zugabe durchgeführt, wie in Abbildung S9 dargestellt, um deren jeweilige Funktionalität mit der SnF_2 -Zugabe zu vergleichen. Ähnlich wie bei den in Abbildung 4a gezeigten Streukurven kann kein signifikanter Einfluss bzw. Unterschied zwischen verschiedenen X festgestellt werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass sie das gleiche unterschiedliche Verhalten wie SnF_2 in anderen Lösungsmitteln wie DMSO und DMF aufweisen könnten. Dies bestätigt die Notwendigkeit, die starke Abhängigkeit von den verwendeten Additiven und Zusammensetzungen für Zinn-Halogenid-Perowskite zu untersuchen. Schließlich ist im Einschubfenster in Abbildung S9 eine Streukurve für die Anwesenheit von Sn^{IV} dargestellt, für die wir eine gealterte Probe von FASnI_3 gemessen haben. Die Auswirkung der temperaturbedingten Degradation von DMSO-Lösungen auf ihre Eigenschaften scheint relevant zu sein, was bestätigt, dass wir den unerwarteten Sn^{IV} -Gehalt in FASnI_3 mit oder ohne SnX_2 nicht beeinflusst haben.

Obwohl SAXS keinen Unterschied für die verschiedenen SnX_2 -Zusätze in DMSO-Lösungen aufzeigte, zeigten sie dennoch eine Farbveränderung mit klarem Trend (Abbildung 5a). Sowohl SnF_2 als auch SnCl_2 führten zu einer ähnlichen Gelbfärbung der FASnI_3 -Lösung, während SnBr_2 diese etwas stärker beeinflusste. Dieser Trend könnte bedeuten, dass die farbigen, hochkoordinierten $[\text{SnI}_x]^{2-x}$ -Iodostannate durch das Halogenid X, eine härtere Lewis-Base, stärker beeinträchtigt wurden. Die frischen Lösungen wurden mittels ^{119}Sn -NMR analysiert (Abbildung S10), wobei kein nennenswerter Unterschied festgestellt werden konnte, abgesehen von dem bereits in Abbildung 2 diskutierten Abschirmungseffekt durch SnF_2 . In diesem Sinne ist SnF_2 das einzige SnX_2 -Additiv, welches das FASnI_3 -Signal hochfeld verschiebt, während SnCl_2 und SnBr_2 leicht in die entgegengesetzte Richtung arbeiten. Dieser Effekt korreliert gut mit den chemischen Verschiebungen in den verschiedenen, reinen SnX_2 Lösungen in DMSO (Abbildung S11), außer im Fall von SnI_2 . Daher könnte die endgültige Sn^{II} -Signalposition ein Durchschnittswert für alle Sn^{II} -Spezies sein.

Nach dem Erhitzen der Proben beobachteten wir, dass die Verdunkelung der Lösung für chlorid- und fluoridhaltige Lösungen vernachlässigbar war, was sowohl auf eine geringere Sn^{II} -Oxidation als auch auf eine effizientere Sn^{IV} -Komplexierung durch diese Anionen zurückzuführen sein könnte, wie in Abbildung 2 erläutert. Die behandelten Lösungen wurden mittels ^{119}Sn -NMR gemessen (Abbildung 5b). Dies zeigte, dass der Gehalt an Sn^{IV} , ausschließlich in Form von SnF_4 , im Vergleich zur SnF_2 -freien erhitzten Lösung (Abbildung 2c) deutlich reduziert war. Wir stellen die Hypothese auf, dass Fluorid die DMSO- und Sn^{II} -Umgebung beeinflussen kann, womöglich durch die Modulierung von $[\text{SnI}_x]^{2-x}$ -Addukten, sodass diese Spezies weniger bereit sind, eine Redoxreaktion einzugehen. Außerdem beobachteten wir, dass die Zugabe von SnCl_2 den gleichen Effekt wie SnF_2 hervorruft, was sowohl zu einer Verringerung der Oxidation als auch zur selektiven Komplexierung von Sn^{IV} durch die Bildung von SnCl_4 führt (Abbildung 5c). Diese Ergebnisse beweisen, dass harte Lewis-Basen wie Chlorid und Fluorid die Bildung von Sn^{IV} in der Lösung und ihre Einführung in

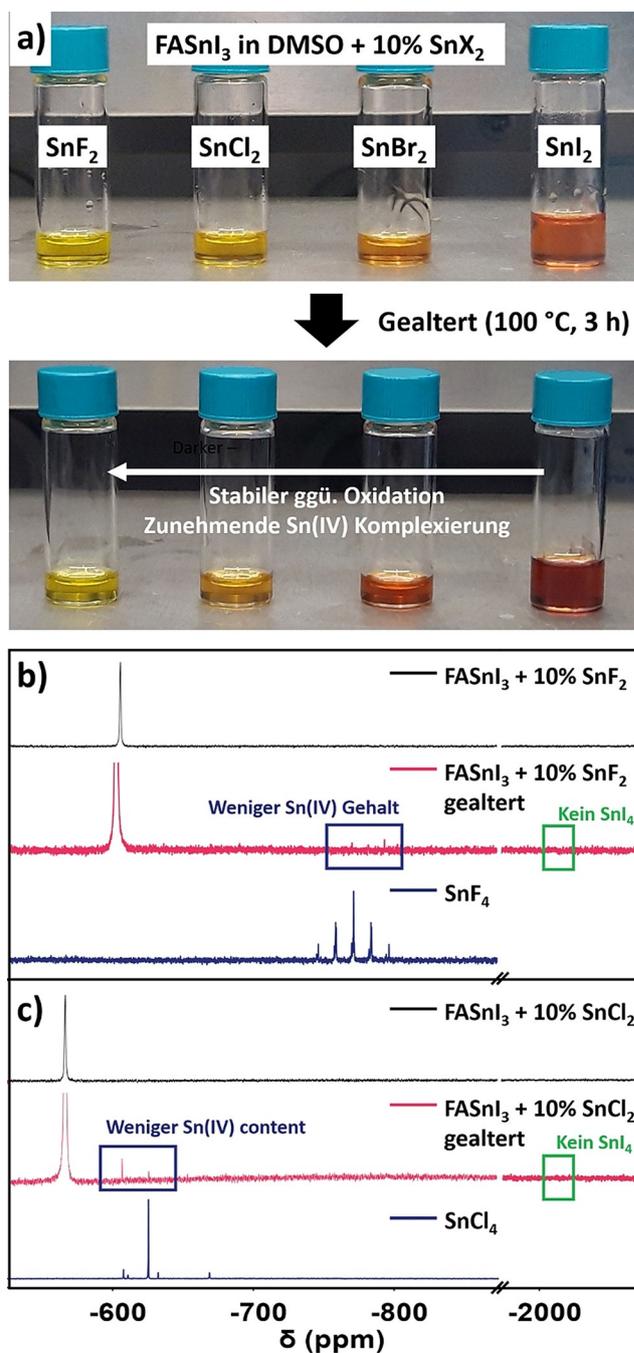


Abbildung 5. a) Frische und gealterte Lösungen von FASnI_3 in DMSO mit 10% SnF_2 , SnCl_2 , SnBr_2 und SnI_2 . Ein Pfeil weist auf den Dunkel-färbungsunterschied als Effekt der Alterungsbehandlung hin. ^{119}Sn -NMR-Spektren von b) 10% SnF_2 - und c) 10% SnCl_2 -haltiger FASnI_3 -Lösung vor und nach der Alterung. Die Spektren der SnF_4 - und SnCl_4 -Lösungen sind als Indiz für die während des Alterungsprozesses gebildeten Spezies hinzugefügt.

den Perowskitfilm durch zwei verschiedene Mechanismen blockieren können: durch Komplexierung von Sn^{IV} und einem oxidationshemmenden Charakter. Unsere Ergebnisse stimmen mit früheren Berichten über die Reduktion von Sn^{IV} durch die Zugabe von SnF_2 ^[23,28,30] oder SnCl_2 ^[16,17] überein und legen nahe, dass viele der anderen in der Literatur für Zinn-

Halogenid-Perowskite verwendeten Additive auf die gleiche Weise funktionieren könnten.

Um zu bestätigen, dass Fluorid für diese Veränderungen in Lösung verantwortlich ist, stellten wir FASnI_3 -Lösungen her, die andere fluoridbasierte Verbindungen enthielten. Leider hatten andere gängige Spezies (d.h. CsF und NaF) eine begrenzte Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln. Daher mussten wir die FASnI_3 -Lösung unterhalb eines 5%igen molaren Verhältnisses halten (Abbildung S12). Obwohl die Konzentration niedriger war als bei SnF_2 , beobachteten wir genau die gleiche Farbänderung von orange zu blassgelb, was darauf schließen lässt, dass die Perowskit-Untereinheiten in dieser Lösung auf ähnliche Weise beeinflusst werden. In analoger Weise kam es bei diesen Lösungen zu keiner Dunkelfärbung, wenn sie unter verschiedenen Bedingungen bei 100°C für 3 h gelagert wurden, was die Komplexierung von Sn^{IV} in Form von SnF_4 beweist. Auch wenn diese speziellen Zusätze aufgrund des starken Einflusses, den Cs^+ - und Na^+ -Kationen auf die Verarbeitung und Leistung von Perowskit-Solarzellen haben können, möglicherweise nicht direkt implementierbar sind, bestätigen diese Ergebnisse die Universalität des Arbeitsprinzips für fluoridbasierte Verbindungen. Darüber hinaus deuten sie darauf hin, dass das SnF_2 -Additiv möglicherweise durch andere fluoridbasierte Spezies ersetzt werden kann, wenn es unter den richtigen Bedingungen eingesetzt wird.

Um die Studie zu vervollständigen, wollten wir untersuchen, wie die Änderungen der Eigenschaften der Perowskitlösung die Dünnschichtbildung und die entsprechende Solarzellenleistung beeinflussen. Wir stellten FASnI_3 -Schichten und Schichten mit 10%igen Überschuss an FAI , SnI_2 , SnBr_2 , SnCl_2 und SnF_2 her. Mit dem Überschuss an FAI wurde versucht, beide stöchiometrischen Seiten von FASnI_3 zu untersuchen. Während es bei den Röntgenbeugungsmustern keine nennenswerten Veränderungen gab (Abbildung S13), zeigten die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie (REM) einige Unterschiede zwischen den Proben (Abbildung S14). Die Probe mit 10%igen SnI_2 -Überschuss war die einzige, die eine hohe Dichte an ungeordneten Poren aufwies. Im Gegensatz dazu war die Schicht mit 10% SnF_2 die homogenste, frei von Löchern und anderen Unregelmäßigkeiten, die in den restlichen Filmen anwesend sind. Dieses stimmt mit früheren Arbeiten überein, die SnF_2 aufgrund seiner positiven Wirkung auf die Morphologie verwendeten.^[22,25,28]

Es gibt eine deutliche Veränderung der resultierenden Korngröße mit dem sich ändernden Halogenid-Element (Abbildung S15). Fluorid führte zu der kleinsten durchschnittlichen Korngröße (568 nm) im Vergleich zu Chlorid (629 nm) und Bromid (623 nm). Diese Ergebnisse sind orthogonal zu den zuvor berichteten, bei denen Fluorid^[25] und Chlorid^[17] die Korngröße der Perowskitkristalle erhöhen sollten. Die empfindliche Natur der Zinn-Halogenid-Perowskite impliziert jedoch, dass signifikante Änderungen durch kleine Modifikationen in der Perowskit-Zusammensetzung oder der Verarbeitung zu erwarten sind. Daher kann der Effekt der Einführung von Halogeniden von Studie zu Studie variieren. Auch die Stöchiometrie in reinem FASnI_3 -Perowskit beeinflusst stark die Poren-Dichte und die durchschnittliche Korngröße. Die größte Korngröße wurde für

äquimolares FASnI_3 ermittelt (695 nm), die bei Erhöhung oder Verringerung des SnI_2 -Verhältnisses abnahm (647 bzw. 568 nm). Darüber hinaus zeigt die SnF_2 -Zugabe einen Einfluss auf die Größenverteilung selbst, die deutlich schmäler ist als bei reinen FASnI_3 -Schichten. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen von SAXS überein, wonach eine gleichmäßig nahezu orientierte Anlagerung in Lösung zu einer homogenen Verteilung der Korngrößen im Film führt.

Anschließend haben wir diese Schichten für die Herstellung von Solarzellen verwendet (weitere Details in den Supporting Information), um einen möglichen Trend zwischen Additiven und Leistung zu untersuchen. So scheint die Zugabe eines kleinen Anteils von Zinn-Halogeniden zu FASnI_3 -Lösungen vorteilhaft für die Leistung der Zelle zu sein. Dabei zeigt sich ein positiver Trend, wenn man zu Halogeniden mit geringerer Größe übergeht (Abbildung S16). Obwohl es scheint, dass kleinere Halogenide – härtere Lewis-Basen – besser funktionieren, indem sie einen entscheidenden Einfluss auf die Herstellung haben, bildete Chlorid die Ausnahme. Obwohl NMR und SAXS bei SnCl_2 ein sehr ähnliches Verhalten wie bei SnF_2 feststellten, lieferten die resultierenden Zellen keine Effizienz, was darauf hindeutet, dass Chlorid noch weitere Einflussfaktoren mit sich bringt. Frühere Arbeiten weisen darauf hin, dass Chlorid in das Gitter eingebaut werden kann und seine Tendenz zur Bildung massiver Aggregate,^[16,17] was seine Anwendung nicht so unproblematisch wie SnF_2 macht und eine sorgfältigere Optimierung erfordert. Wir vermuten, dass SnCl_2 in diesen Lösungen bis zu einem gewissen Grad SnF_2 nachahmen könnte, wenn die Prozessbedingungen entsprechend angepasst werden. Bemerkenswert ist auch die leichte Verbesserung des Wirkungsgrads, die sich allein durch die Verwendung einer 1,1:1 SnI_2 : FAI -Stöchiometrie (d.h. 10% SnI_2 -Überschuss) ergibt, trotz der unregelmäßig geformten Poren (Abbildung S14). Dies stimmt gut mit den Ergebnissen früherer Arbeiten überein,^[11,32] was die Wichtigkeit der Bereitstellung einer Sn-reichen Umgebung im Film beweist.

Fazit

SnF_2 ist ein weit verbreitetes Additiv für Zinn- und Blei/Zinn-Halogenid-Perowskite, das systematisch in sämtlichen Studien dieselben positiven Effekte zeigt: Perowskit-Schichten mit geringerem Sn^{IV} -Gehalt und verbesserter Morphologie. Wir deckten die unterschiedlichen Funktionen von Fluorid in SnF_2 , die Sn^{IV} -Komplexierung und die kolloidale Anordnung in der Vorläuferlösung, auf. Durch die Untersuchung der Fluoridchemie in Perowskit-Lösungen und -Schichten mit einander komplementären Techniken konnten wir zeigen, dass das Fluorid in SnF_2 eine kritische Rolle bei der Verringerung des Sn^{IV} -Gehalts in der Vorläuferlösung und dem endgültigen Perowskit-Film spielt. Wir zeigten mittels NMR die selektive Komplexierung von Sn^{IV} in Form von SnF_4 , welches laut HAXPES eine geringere Tendenz hat, in den Film eingebracht zu werden als SnI_4 . Darüber hinaus zeigten wir, wie die Einführung von SnF_2 in Perowskit-Lösungen deren Stabilität gegen die Oxidation durch DMSO erhöht. Dieser antioxidative Charakter wurde auch für SnCl_2

gefunden, was bedeutet, dass viele andere berichtete Additive für Zinn-Halogenid-Perowskite auch die Sn^{II} -Oxidation durch einfache Abstimmung der Lösungseigenschaften hemmen könnten. Neben der Verringerung des Sn^{IV} -Gehalts in der Dünnschicht zeigten SAXS-Messungen an den jeweiligen Vorläuferlösungen, dass Fluorid die wesentliche Bildung von vororganisierten Perowskit-Clustern verändert. Wir identifizierten eine fortgeschrittene kolloidale Anordnung in DMF im Vergleich zu den DMSO-Lösungen, die durch die Zugabe von SnF_2 merklich beeinflusst wird. Wir ordneten diese Anordnung einem fortgeschrittenen Nukleationsprozess in DMF im Vergleich zu DMSO zu. Schließlich haben wir aufgrund unserer Ergebnisse einen Keimbildungsmechanismus vorgeschlagen, der durch die SnF_2 -Zugabe beeinflusst wird und zu einer verbesserten Gesamtkristallqualität führt. In diesem Zusammenhang wird die Wirkung von SnF_2 auf die Dünnschichtherstellung stark von der jeweiligen Umgebung (d.h. Lösungsmittel, Perowskit-Zusammensetzung) bestimmt. Folglich besteht die unmittelbare Notwendigkeit, die Lösungseigenschaften und deren Herstellung grundlegend zu verstehen und zu optimieren sowie die Wirkung von Additiven zu untersuchen. So wie wir es in dieser Studie am Beispiel von SnF_2 als zukunftsweisende Arbeit und Impuls für weitere Forschung tun. Insgesamt haben wir ein vollständiges, umfassendes Bild des Funktionsmechanismus von SnF_2 bei der Verarbeitung von Zinn-Halogenid-Perowskiten präsentiert und der Fachwelt Leitlinien für die Suche nach neuen Additiven mit spezifischen chemischen Eigenschaften zur selektiven Komplexierung von Sn^{IV} -Spezies und zur Regulierung der Kristallisation bereitgestellt.

Danksagung

Die Autoren danken dem HZB für die Bereitstellung von Synchrotron-Strahlzeit für HAXPES-Experimente. Wir danken der PTB für die Möglichkeit, ihre Einrichtungen am BESSY II zur Durchführung von SAXS-Messungen zu nutzen. Weiterhin danken wir Uwe Keiderling für die Bereitstellung einer geeigneten Software zur Datenverarbeitung. M. F. dankt dem Promotionsprogramm der Universität Potsdam. G. L. bedankt sich beim China Scholarship Council (CSC) für die finanzielle Unterstützung (Grant No. 201906150131). Die Autoren danken für die Unterstützung durch das gemeinsame Förderprogramm HyPerCells des Helmholtz-Zentrums Berlin und der Universität Potsdam. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: bleifreie Systeme · Perowskit-Solarzellen · Zinnfluorid · Zinn-Halogenid-Perowskite · Zinnoxidation

- [1] Best Research-Cell Efficiencies. NREL, accessed May 8, 2021.
- [2] J. Li, H.-L. Cao, W.-B. Jiao, Q. Wang, M. Wei, I. Cantone, J. Lü, A. Abate, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 310.
- [3] A. Abate, *Joule* **2017**, *1*, 659–664.
- [4] X. Jiang, Z. Zang, Y. Zhou, H. Li, Q. Wei, Z. Ning, *Acc. Mater. Res.* **2021**, *2*, 210–219.
- [5] G. Nasti, A. Abate, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1902467.
- [6] M. Konstantakou, T. Stergiopoulos, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 11518–11549.
- [7] M. I. Saidaminov, I. Spanopoulos, J. Abed, W. Ke, J. Wicks, M. G. Kanatzidis, E. H. Sargent, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 1153–1155.
- [8] J. Pascual, G. Nasti, M. H. Aldamasy, J. A. Smith, M. Flatken, N. Phung, D. Di Girolamo, S.-H. Turren-Cruz, M. Li, A. Dallmann, R. Avolio, A. Abate, *Mater. Adv.* **2020**, *1*, 1066–1070.
- [9] X. He, T. Wu, S. Liu, Y. Wang, X. Meng, J. Wu, T. Noda, X. Yang, Y. Moritomo, H. Segawa, L. Han, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 2760–2768.
- [10] D. Ricciarelli, D. Meggiolaro, F. Ambrosio, F. De Angelis, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 2787–2795.
- [11] D. Di Girolamo, J. Pascual, M. H. Aldamasy, Z. Iqbal, G. Li, E. Radicchi, M. Li, S.-H. Turren-Cruz, G. Nasti, A. Dallmann, F. De Angelis, A. Abate, *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 959–968.
- [12] F. Gu, S. Ye, Z. Zhao, H. Rao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, *Sol. RRL* **2018**, *2*, 1800136.
- [13] W. Li, J. Li, J. Li, J. Fan, Y. Mai, L. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17104–17110.
- [14] S. Gupta, D. Cahen, G. Hodes, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 13926–13936.
- [15] M. H. Kumar, S. Dharani, W. L. Leong, P. P. Boix, R. R. Prabhakar, T. Baikie, C. Shi, H. Ding, R. Ramesh, M. Asta, M. Graetzel, S. G. Mhaisalkar, N. Mathews, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7122–7127.
- [16] K. P. Marshall, M. Walker, R. I. Walton, R. A. Hatton, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16178.
- [17] Q. Tai, X. Guo, G. Tang, P. You, T.-W. Ng, D. Shen, J. Cao, C.-K. Liu, N. Wang, Y. Zhu, C.-S. Lee, F. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 806–810; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 816–820.
- [18] Y. Liao, H. Liu, W. Zhou, D. Yang, Y. Shang, Z. Shi, B. Li, X. Jiang, L. Zhang, L. N. Quan, R. Quintero-Bermudez, B. R. Sutherland, Q. Mi, E. H. Sargent, Z. Ning, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6693–6699.
- [19] S. Shao, J. Liu, G. Portale, H.-H. Fang, G. R. Blake, G. H. ten Brink, L. J. A. Koster, M. A. Loi, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702019.
- [20] M. Li, W.-W. Zuo, Y.-G. Yang, M. H. Aldamasy, Q. Wang, S.-H. Turren-Cruz, S.-L. Feng, M. Saliba, Z.-K. Wang, A. Abate, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 1923–1929.
- [21] D. Sabba, H. K. Mulmudi, R. R. Prabhakar, T. Krishnamoorthy, T. Baikie, P. P. Boix, S. Mhaisalkar, N. Mathews, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 1763–1767.
- [22] W. Liao, D. Zhao, Y. Yu, C. R. Grice, C. Wang, A. J. Cimaroli, P. Schulz, W. Meng, K. Zhu, R.-G. Xiong, Y. Yan, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9333–9340.
- [23] S. Gupta, T. Bendikov, G. Hodes, D. Cahen, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 1028–1033.
- [24] T. Handa, T. Yamada, H. Kubota, S. Ise, Y. Miyamoto, Y. Kanemitsu, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 16158–16165.
- [25] Z. Zhao, F. Gu, Y. Li, W. Sun, S. Ye, H. Rao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700204.
- [26] S. J. Lee, S. S. Shin, J. Im, T. K. Ahn, J. H. Noh, N. J. Jeon, S. I. Seok, J. Seo, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 46–53.
- [27] S. Gupta, G. Hodes, *SN Appl. Sci.* **2019**, *1*, 1066.
- [28] T. M. Koh, T. Krishnamoorthy, N. Yantara, C. Shi, W. L. Leong, P. P. Boix, A. C. Grimsdale, S. G. Mhaisalkar, N. Mathews, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14996.

- [29] R. L. Milot, M. T. Klug, C. L. Davies, Z. Wang, H. Kraus, H. J. Snaith, M. B. Johnston, L. M. Herz, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1804506.
- [30] C. Hartmann, S. Gupta, T. Bendikov, X. Kozina, T. Kunze, R. Félix, G. Hodes, R. G. Wilks, D. Cahen, M. Bär, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 12353–12361.
- [31] T. Yokoyama, T. B. Song, D. H. Cao, C. C. Stoumpos, S. Aramaki, M. G. Kanatzidis, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 22–28.
- [32] K. P. Marshall, R. I. Walton, R. A. Hatton, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11631–11640.
- [33] N. Li, S. Tao, Y. Chen, X. Niu, C. K. Onwudinanti, C. Hu, Z. Qiu, Z. Xu, G. Zheng, L. Wang, Y. Zhang, L. Li, H. Liu, Y. Lun, J. Hong, X. Wang, Y. Liu, H. Xie, Y. Gao, Y. Bai, S. Yang, G. Brocks, Q. Chen, H. Zhou, *Nat. Energy* **2019**, *4*, 408–415.
- [34] T. Nakamura, S. Yakumaru, M. A. Truong, K. Kim, J. Liu, S. Hu, K. Otsuka, R. Hashimoto, R. Murdey, T. Sasamori, H. D. Kim, H. Ohkita, T. Handa, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3008.
- [35] T. Birchall, G. Dénès, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 591–595.
- [36] L. Lanzetta, T. Webb, N. Zibouche, X. Liang, D. Ding, G. Min, R. J. E. Westbrook, B. Gaggio, T. J. Macdonald, M. S. Islam, S. A. Haque, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 2853.
- [37] M. A. Stranick, A. Moskwa, *Surf. Sci. Spectra* **1993**, *2*, 45.
- [38] S. Hoste, H. Willeman, D. Van De Vondel, G. P. Van Der Kelen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1974**, *5*, 227.
- [39] M. M. S. Karim, A. M. Ganose, L. Pieters, W. W. W. Leung, J. Wade, L. Zhang, D. O. Scanlon, R. G. Palgrave, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 9430.
- [40] P. De Padova, M. Fanfoni, R. Larciprete, M. Mangiantini, S. Priori, P. Perfetti, *Surf. Sci.* **1994**, *313*, 379.
- [41] I. Breßler, J. Kohlbrecher, A. F. Thünemann, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 1587–1598.
- [42] J. C. Hamill, J. Schwartz, Y. L. Loo, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 92–97.
- [43] V. S. Raghuvanshi, M. Ochmann, A. Hoell, F. Polzer, K. Rademann, *Langmuir* **2014**, *30*, 6038.
- [44] M. Niederberger, H. Cölfen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3271–3287.
- [45] Y. Liu, H. Geng, X. Qin, Y. Yang, Z. Zeng, S. Chen, Y. Lin, H. Xin, C. Song, X. Zhu, D. Li, J. Zhang, L. Song, Z. Dai, Y. Kawazoe, *Matter* **2019**, *1*, 690–704.
- [46] J. J. De Yoreo, P. U. P. A. Gilbert, N. A. J. M. Sommerdijk, R. L. Penn, S. Whitlam, D. Joester, H. Zhang, J. D. Rimer, A. Navrotsky, J. F. Banfield, A. F. Wallace, F. M. Michel, F. C. Meldrum, H. Cölfen, P. M. Dove, *Science* **2015**, *349*, aaa6760.
- [47] J. H. Heo, J. Kim, H. Kim, S. H. Moon, S. H. Im, K. H. Hong, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 6024–6031.

Manuskript erhalten: 7. Juni 2021

Akzeptierte Fassung online: 6. Juli 2021

Endgültige Fassung online: 24. Juli 2021