

L-精氨酸掺杂钙钛矿太阳能电池性能研究

焦博新, 刘兴翀, 全子威, 彭永姍, 周若男, 李海敏

(西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610500)

摘 要: 钙钛矿太阳能电池以其优异的性能和发展潜力而成为新能源领域研究热点, 但仍然存在缺陷密度大、稳定性差等不足。本研究通过实验对比多种常见氨基酸的掺杂效果后, 将小分子有机物 L-精氨酸引入钙钛矿前驱体溶液, 并通过二元两步法制备钙钛矿太阳能电池。L-精氨酸掺杂提升了器件的光电性能, 光电效率由 18.81% 提升到 21.86%。L-精氨酸通过降低钙钛矿层缺陷密度(由 $4.83 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 降低到 $3.45 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), 减少了载流子非辐射复合, 延长了载流子的平均寿命, 且钙钛矿晶粒尺寸增大、晶界减少、薄膜吸光能力增强且稳定性提升, 迟滞效应得到抑制。这是由于 L-精氨酸的多种基团与钙钛矿材料作用钝化了缺陷造成的。本研究为钙钛矿太阳能电池的性能优化提供了一种借鉴方法。

关 键 词: 钙钛矿太阳能电池; 缺陷钝化; L-精氨酸; 掺杂改性

中图分类号: TM914 文献标志码: A

Performance of Perovskite Solar Cells Doped with L-arginine

JIAO Boxin, LIU Xingchong, QUAN Ziwei, PENG Yongshan, ZHOU Ruonan, LI Haimin

(School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Perovskite solar cells have become a research hotspot in the field of new energy due to the excellent performance and potential in application, but it still displays some disadvantages such as high defect density and poor stability. In this study, L-arginine, a small molecule of organic matter, was doped into the perovskite precursor solution as compared with the other amino acids, and the perovskite solar cells were prepared by a two-element and two-step preparation method. The test results show that L-arginine doping improves the photoelectric performance of the device, which photoelectric efficiency increases from 18.81% to 21.86%. L-arginine reduces the nonradiative recombination of carriers and increases the average carrier life by reducing the defect density of perovskite layer from $4.83 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ to $3.45 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. In addition, the perovskite grain size increases, grain boundaries decrease, the light absorption ability and stability of the film are enhanced, while the hysteresis effect is suppressed. Improvement of the photovoltaic performance is due to the passivation of defects by interaction between multi-groups of L-arginine and perovskite materials. This study provides an optimization method for perovskite solar cells.

Key words: perovskite solar cell; defect passivation; L-arginine; doping modification

收稿日期: 2021-07-05; 收到修改稿日期: 2021-09-18; 网络出版日期: 2021-09-27

基金项目: 四川省科技计划应用基础项目(2021YJ0069); 西南石油大学青年创新团队项目(2019CXTD04); 西南石油大学启航项目(2019QHZ013)

Application Foundation Project of Science and Technology of Sichuan Province (2021YJ0069); Youth Science and Technology Innovation Team Project of SWPU (2019CXTD04); Scientific Research Starting Project of SWPU (2019QHZ013)

作者简介: 焦博新(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: jiaoboxin21@mails.ucas.ac.cn

JIAO Boxin (1999-), male, Master candidate. E-mail: jiaoboxin21@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 刘兴翀, 副教授. E-mail: Liuxc_76@163.com

LIU Xingchong, associate professor. E-mail: Liuxc_76@163.com

随着能源问题日趋严峻, 太阳电池研究备受关注。目前最常见的太阳电池是晶硅太阳电池, 但高纯硅成本高、提纯复杂, 限制了其进一步发展。自 2009 年钙钛矿材料作为敏化剂首次引入染料敏化太阳电池实现 3.8% 的光电效率(PCE)^[1]以来, 其 PCE 已经提升至 25.6%^[2]。有机-无机杂化钙钛矿材料具有高吸光系数^[3]、低激子结合能^[4]等优点, 以其作为光吸收层材料的钙钛矿太阳电池(PSCs)凭借带隙可调^[5]、PCE 高^[6]等优点成为新能源材料领域的研究热点。

尽管 PSCs 具有诸多优点, 但仍存在稳定性低^[7]、迟滞效应显著^[8-9]等缺点, 制约了其商业化进程, 这与钙钛矿材料中存在的缺陷密不可分^[9]。钙钛矿材料晶体实际上并非完全呈周期性排列, 而是存在晶格失配^[10]、晶界^[11]、离子空位^[12]等缺陷, 这些缺陷通过影响载流子正常输运来影响 PSCs 的 PCE 等性能, 例如深能级缺陷作为陷阱会增加载流子的非辐射复合, 缩短载流子寿命和降低开路电压^[13], 进而影响 PSCs 器件性能。有研究表明, 在钙钛矿材料中引入有机小分子物质可以有效钝化钙钛矿材料缺陷^[14-15], 而现有研究多采用单个官能团, 多个官能团作用的研究相对较少。掺杂多官能团的材料不仅会为 PSCs 带来更优的缺陷钝化效果, 还可钝化界面处的缺陷^[16]。王照奎等^[17]通过掺杂茶碱、咖啡因和可可碱发现 NH 与 C=O 基团的协同钝化作用; 黄劲松课题组^[18]发现羧基可通过静电相互作用修复带电缺陷; 杨阳等^[19]通过在钙钛矿中掺杂尿素(含 C=O、NH₂), 有效增大了晶粒尺寸并提高了钙钛矿材料 MAPbI₃ 的结晶活化能, 使得结晶活动放缓、结晶度提升, 从而提升了 PSCs 光电性能。

L-精氨酸具有易合成、价格低廉、无毒等优点, 更易商业化推广应用, 其具有亚氨基、羧基、胍基等多功能团, 具体分子式如图 1(a)所示, 有利于钝化钙钛矿薄膜的缺陷。本研究采用二元两步制备方法, 将 L-精氨酸引入钙钛矿材料, 对比了同等条件下引入其他几种常见氨基酸的效果, 采用扫描电子显微镜(SEM)、空间电荷-限制电流法(SCLC)、荧光测试等手段对钙钛矿薄膜和 PSCs 器件进行表征, 来探究和验证其对于钙钛矿层缺陷以及界面缺陷的钝化和对 PSCs 器件性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验试剂

碘化铅(PbI₂)、甲脒氢碘酸盐(FAI)、甲脒氢溴酸盐(MABr)、甲脒氢氯酸盐(MACL)及空穴传输

层原料 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(Li-TFSI)、4-叔丁基吡啶(TBP)均购自西安宝莱特; L-精氨酸购自成都科龙化工试剂厂; 氯苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、异丙醇购自西格玛-奥德里奇; FTO 导电玻璃购自辽宁优选。

1.2 制备 L-精氨酸掺杂的钙钛矿薄膜

用无纺布擦拭 FTO 导电玻璃后, 分别用洗涤剂-去离子水、乙醇、丙酮、乙醇超声清洗 15 min, 再进行紫外-臭氧处理 10 min。然后将过滤后的 SnO₂ 溶液以 3000 r/min 的转速在 FTO 上旋涂 30 s, 150 °C 退火 15 min 得到电子传输层。

分别取 0, 40, 60, 80, 100 mg/L 浓度的 L-精氨酸溶液(溶剂 DMF)5 μL 加入 1 mL 浓度为 1.5 mol/L 的 PbI₂ 溶液(*V*_{DMF}:*V*_{DMSO}=19:1)。将 80 μL 上述掺杂液以 1500 r/min 转速旋涂于电子传输层上, 并在 80 °C 退火 15 s; 随后旋涂 100 μL 的混合液(1 mL 异丙醇, *m*_{FAI}:*m*_{MABr}:*m*_{MACL}=600:60:60, mg), 并在 150 °C 退火 15 min。上述两种溶液快速反应、结晶, 从而制备成钙钛矿吸光层薄膜。

1.3 PSCs 电池组装

在上述钙钛矿薄膜上继续旋涂空穴传输层溶液(1 mL 氯苯, 723 mg Spiro-OMeTAD、28.8 μL TBP、18 μL Li-TFSI)并干燥氧化 24 h, 得到空穴传输层。最后, 利用 JGP-450A 型磁控溅射沉积系统制备厚度为 80 nm 的银电极, 完成器件制备。图 1(b)为器件的结构示意图。

1.4 样品表征测试

利用 SEM(TS Apreo 2C)、X 射线衍射仪(XRD, DX-2700)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV2600)、原子力显微镜(AFM, Jupiter XR)分别表征薄膜晶粒尺寸、结晶性、吸光能力和表面粗糙度; 以晴朗 150 W 太阳光模拟器作为太阳光源(AM1.5G), 采用电化学工作站对光电性能进行表征, 并通过软件计算

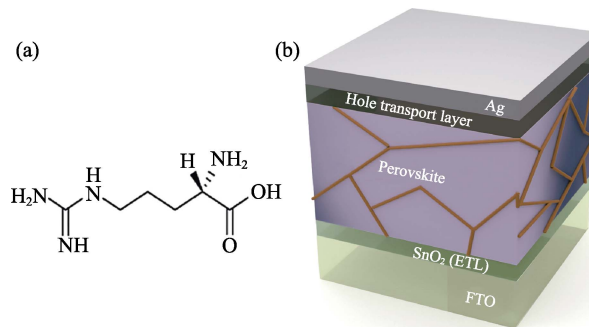


图 1 (a)L-精氨酸的分子结构式和(b)n-i-p 型 PSCs 的器件结构
Fig. 1 (a) Molecular structure of L-arginine and (b) n-i-p type device structure

PCE; 利用空间电荷限制电流(SCLC)方法表征缺陷密度; 利用测试入射单色光-光电效率辅助验证 $J-V$ 测试结果; 利用傅里叶变换吸收红外光谱(FT-IR)测试验证 L-精氨酸的掺杂; 应用荧光光谱仪(FLS920)测试稳态荧光(PL)和时间分辨光致发光(TRPL)评估载流子寿命和复合效应。所测试样品均未封装。

2 结果与讨论

2.1 L-精氨酸对钙钛矿薄膜的影响

实验选用二元两步法制备的 PSCs 器件的钙钛矿材料组分为 $\text{FA}_{0.71}\text{MA}_{0.29}\text{Pb}(\text{I}_{0.94}\text{Br}_{0.03}\text{Cl}_{0.03})_3$, 其钙钛矿薄膜的成膜质量对 PSCs 器件性能有重要影响, 钙钛矿材料中晶界会阻碍载流子输运, 进而降低器件 PCE 和填充因子(FF)^[20]。而环境中的水气、氧气也会通过晶界侵入钙钛矿材料, 降低其稳定性。本工作以不掺杂 L-精氨酸的标准钙钛矿太阳能电池作为对照组, 并以掺杂的 80 mg/L 浓度 L-精氨酸溶液实验组对照进行后续表征和测试。

在同等实验条件下, 掺杂 5 μL 的 80 mg/L 浓度甘氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、脯氨酸、组氨酸和 L-精氨酸溶液在 1 mL 的 1.5 mol/L 的 PbI_2 溶液中并置备 20 组 PSCs 器件, L-精氨酸实验组的光电转换效率表现最优(图 S2(b))。图 2(a, b)分别为不掺杂与掺杂 L-精氨酸的钙钛矿薄膜的 SEM 照片, 统计发现钙钛矿材料平均晶粒尺寸随着 L-精氨酸的掺杂由 0.30 μm 增大到 0.94 μm , 晶粒尺寸明显增大、晶界减少, 晶界处的缺陷也减少, 这有利于提升器件的稳定性^[21]。图 2(c, d)给出了掺杂 L-精氨酸前后钙钛矿薄膜的 AFM 三维扫描形貌, 可以观察到图 2(d)

所示的钙钛矿薄膜表面掺杂 L-精氨酸后, 晶粒轮廓更模糊、凸起减少, 其均方根粗糙度(RMS)由 23.17 nm 减小到 18.36 nm, 钙钛矿薄膜表面更加光滑, 有利于器件的界面载流子传输^[22]。

图 3(a)为 $\text{FA}_{0.71}\text{MA}_{0.29}\text{Pb}(\text{I}_{0.94}\text{Br}_{0.03}\text{Cl}_{0.03})_3$ 钙钛矿材料的 XRD 图谱, 其各衍射峰峰位对应二元钙钛矿结构^[23], 可以发现掺入 L-精氨酸后钙钛矿(110)晶面的衍射峰相对 PbI_2 峰显著增强, 说明掺杂后钙钛矿薄膜的残余 PbI_2 减少, 薄膜的结晶性也得到了改善。此外, 实验发现 L-精氨酸在 DMF 中几乎不溶解, 而加入适量 PbI_2 后却能够完全溶解, 推测其能够与 PbI_2 形成加合物, 从而促进 PbI_2 与铵盐的反应形成钙钛矿。薄膜质量提高通常会增强其吸光能力, 图 3(b)为钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱, 其禁带宽度均接近 1.65 eV, L-精氨酸掺杂的钙钛矿薄膜对 500~650 nm 波长光吸收能力明显增强, 综合 SEM 测试(图 2(a, b))分析其原因可能由于 L-精氨酸掺杂增大了晶粒尺寸和提高了薄膜结晶性, 钙钛矿薄膜更加致密, 因此光的透射和散射减少。为充分验证 L-精氨酸掺杂进入了钙钛矿薄膜, 对薄膜进行了傅里叶变换红外吸收光谱测试, 结果如图 3(c, d)所示。掺杂 L-精氨酸后的钙钛矿薄膜在 1407 cm^{-1} 出现了吸收峰, 对应于 L-精氨酸的 COO^- ^[16], 在 1100 cm^{-1} 附近的两个吸收峰分别为 NH_3^+ 和 NH_2 的摇摆振动峰, L-精氨酸掺杂后样品的 NH_3^+ 吸收峰对应的波长稍有偏移, 这说明 L-精氨酸中 NH_3^+ 的孤对电子与钙钛矿材料中 Pb_I 缺陷(图 S2(a))多余 Pb^{2+} 的 6p 能级空轨道发生了配位作用, 并形成了强配位键^[24], 同时 NH 与 C=O 对于 Pb_I 型缺陷中扭曲的晶格可以起到协同钝化作用以调整因缺陷而畸变的钙钛矿晶格^[17], 从而降低了有害缺陷的影响。

半导体辐射复合指载流子直接通过导带与价带复合, 或通过复合中心进行间接复合; 非辐射复合^[25]指有声子参与的复合, 如俄歇复合和多声子复合。非辐射复合会对器件的载流子输运产生不利影响^[26]。因此对钙钛矿薄膜进行了 PL 和 TRPL 表征, 如图 4(a)所示, 掺杂后薄膜的 PL 荧光强度增强, L-精氨酸明显提高了 PL 荧光强度, 表示薄膜中非辐射复合减弱, 缺陷减少。通过公式(1, 2)^[27]对 TRPL 图谱(图 4(b))进行拟合并得到载流子平均寿命。

$$I(t) = A_1 \times e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \times e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (1)$$

$$\tau_{\text{ave}} = A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 \quad (2)$$

其中, I 为光致发光强度, t 为时间(s), A 为分数强度, τ 为载流子寿命(s)。

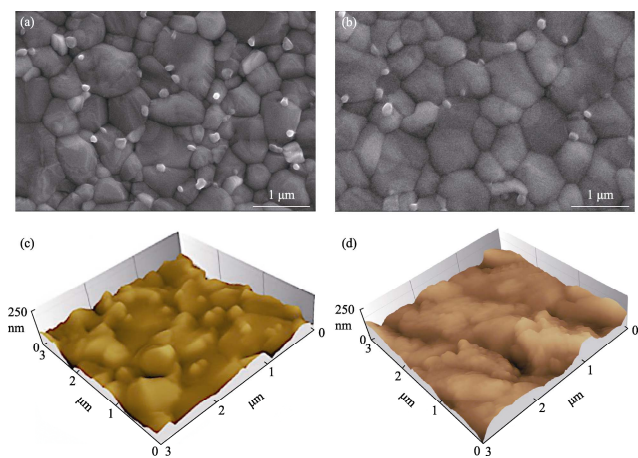


图2 (a, c)未掺杂和(b, d)掺杂 L-精氨酸的钙钛矿薄膜的(a, b)SEM 照片和(c, d)AFM 图

Fig. 2 (a, b) Typical SEM images and (c, d) AFM images of perovskite films (a, c) without and (b, d) with L-arginine doping

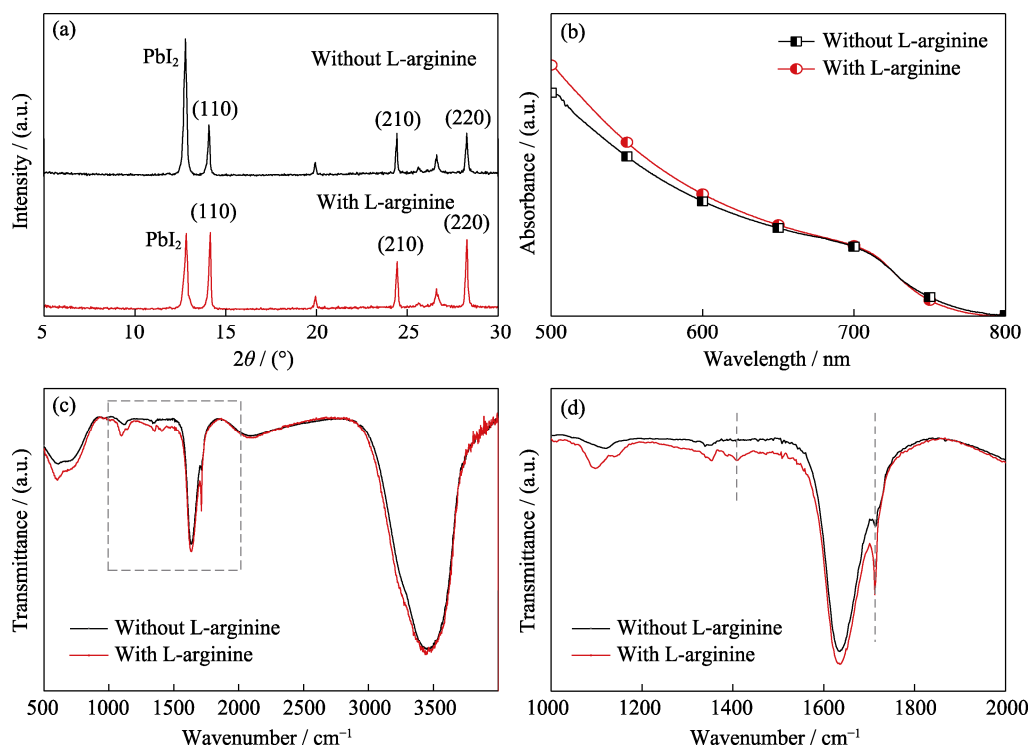


图 3 掺杂与未掺杂 L-精氨酸的 PSCs 的(a)XRD 图谱、(b)UV-Vis 图谱、(c)FT-IR 图谱和(d)FT-IR 图谱的局部放大图

Fig. 3 (a) XRD patterns, (b) UV-Vis spectra, (c) FT-IR spectra, and (d) local amplification of (c) for undoped and doped perovskite films without and with L-arginine doping

Colorful figures are available on website

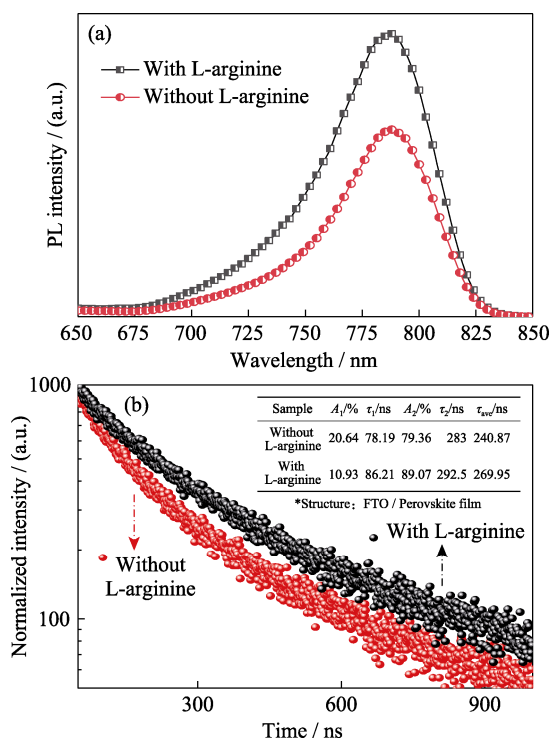


图 4 未掺杂与掺杂 L-精氨酸的钙钛矿薄膜的(a) PL 图谱、(b) TRPL 图谱和拟合结果

Fig. 4 (a) PL spectra, (b) TRPL spectra and fitting results of perovskite films with and without L-arginine doping

Colorful figures are available on website

掺杂 L-精氨酸后, 钙钛矿薄膜的载流子平均寿

命由 240.87 ns 延长到了 269.95 ns。PL 和 TRPL 测试都说明掺杂 L-精氨酸有效降低钙钛矿材料中的非辐射复合, 从而延长了载流子寿命, 表示薄膜缺陷减少^[28], 薄膜质量提升, 这与微结构表征结果一致。

2.2 L-精氨酸对 PSCs 性能的影响

为研究 L-精氨酸掺杂对 PSCs 光电性能的影响, 分别制备了未掺杂的参照组和不同浓度掺杂组各 20 个器件, 其 PCE 分布如图 5(a)所示, 图 5(b)为各浓度最优器件的 $J-V$ 曲线, 表 1 为最优器件的光电性能参数。可以发现随着掺杂 L-精氨酸浓度增大, 短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、 FF 都有明显提升, PCE 则由 18.81%提升到 21.86%, 这可归因于 L-精氨酸掺杂钝化了缺陷、提升了载流子输运能力和增强了薄膜吸光能力等因素的共同作用。值得注意的是, 100 mg/L 掺杂组的 PCE 相对最优的 80 mg/L 掺杂组有所下降, 推测是因为掺杂量过大影响了钙钛矿晶格结构。

通过图 5(c)外量子效率(EQE)曲线可以看出, 掺杂 L-精氨酸的 PSCs 的 IPCE 明显增强, 说明在相同光强下, 有更多的光生载流子产生。同时, 通过 EQE 计算得到未掺杂与掺杂 PSCs 的积分电流密度分别为 21.91 和 23.48 mA/cm^2 , 与 $J-V$ 测试所得 J_{sc} 十分接近, 验证了测试的可靠性。对参照器件和

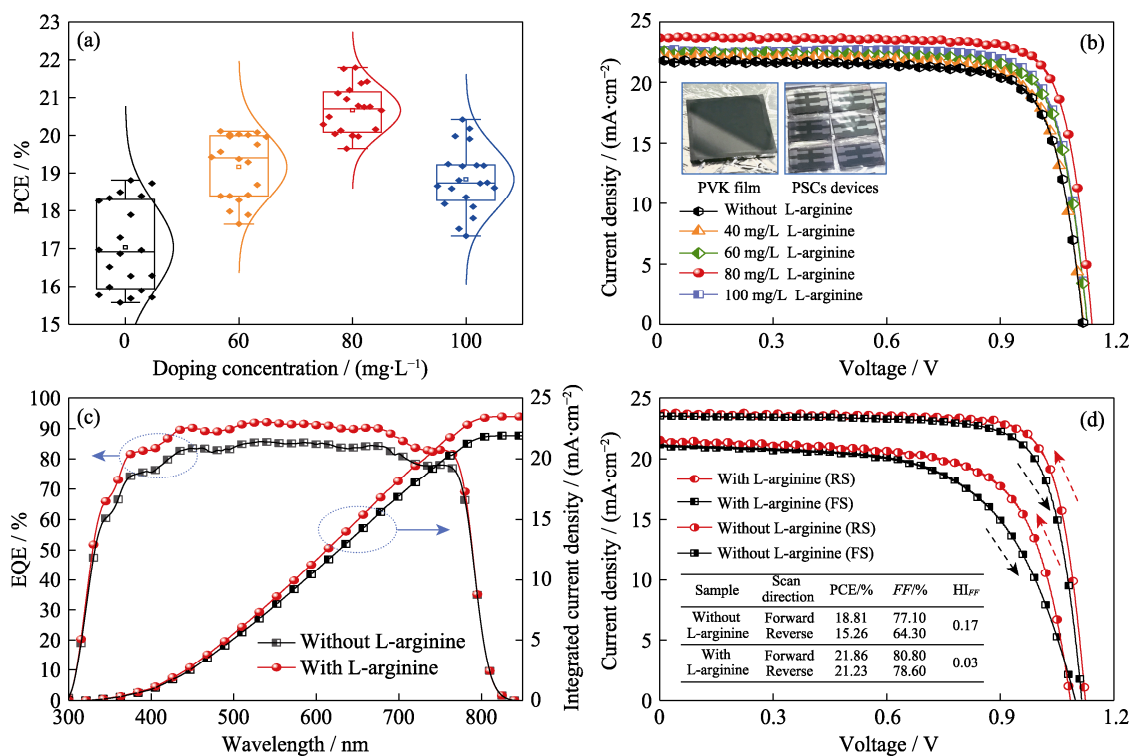


图 5 未掺杂与掺杂 L-精氨酸的钙钛矿太阳电池的(a)PCE 箱式/正态分布、(b) J - V 曲线、(c)IPCE 及积分电流密度曲线和(d)正/反向扫描迟滞曲线
Fig. 5 (a) PCE box/normal distributions, (b) J - V curves, (c) IPCE and integral current density curves, and (d) forward and reverse scan J - V curves of PSCs with and without L-arginine doping

Colorful figures are available on website

最优器件进行的正向和反向的 J - V 扫描如图 5(d)所示, 迟滞因子(基于 FF)从 0.166 降低到 0.027, 这与界面缺陷的减少有关^[29]。

为进一步探究 L-精氨酸掺杂对于 PSCs 器件性能的影响和机理, 制备了 FTO/SnO₂/Perovskite/PC₆₁BM/Ag 结构的单电子器件, 如图 6(a, b)的 SCLC 测试曲线, 通过公式(3)对薄膜的缺陷密度进行计算。

$$V_{\text{TFL}} = \frac{qNL^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (3)$$

其中, $q=1.602 \times 10^{-19}$ C, N 表示缺陷密度(cm^{-3}), L 为钙钛矿层厚度(nm), ϵ 为钙钛矿的相对介电常数(46.9), ϵ_0 是真空介电常数(8.8542×10^{-14} F·cm⁻¹)。对 SCLC 曲线双坐标轴取对数拟合后分成三个区域, 分别为欧姆区(Ohmie)、缺陷填充限制区(TFL)和子区(Child), Ohmie 和 TFL 区交界处对应为缺陷填充极限电压(V_{TFL})^[30], 通过计算可以发现缺陷密度随着 L-精氨酸掺杂浓度增大, 由 $4.83 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 降低到了 $3.45 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 这说明掺杂 L-精氨酸有效钝化了钙钛矿材料的缺陷, 增强了载流子在钙钛矿层内传输能力。图 6(c)为 PSCs 的电化学阻抗谱图(ZVIEW 软件拟合), 未掺杂组和 80 mg/L 掺杂组的拟合数据对比显示: 随着 L-精氨酸掺杂, 串联电阻

R_s 由 19.03Ω 降低到 8.71Ω , 界面传输电阻 R_{ct} 由 $3.05 \times 10^5 \Omega$ 降低到 $8.6 \times 10^3 \Omega$, 载流子在各层界面间的传输能力得到了提升, 这是由于界面缺陷被 L-精氨酸钝化, 优化了界面接触性能(与 AFM 测试结果相互印证), 同时也减小了 PSCs 的迟滞效应。而串联电阻降低有利于提高 PSCs 填充因子, 进而提升 PCE, 这与 J - V 测试所得结果相对应。

图 6(d)是 PSCs 的暗态 J - V 曲线, 掺杂 L-精氨酸后 PSCs 的暗电流降低, 即 PSCs 器件的内部载流子损耗减少。结合 SCLC 和 EIS 分析, 暗电流减少是由于 L-精氨酸对钙钛矿材料内部和界面缺陷钝化致使载流子在钙钛矿层内部和界面处的传输阻碍减小、传输能力提升的综合作用所致^[31], 这也验证了上述测试结果的可靠性。未配位的 Pb^{2+} 与 Lewis 碱分子发生配位结合, 同时 L-精氨酸中的 N-H 和 C=O 对钙钛矿材料起到协同钝化作用, 即 L-精氨酸的 NH 和卤素离子之间形成氢键的同时, C=O 与 Pb_I 反位铅缺陷结合^[17], 从而起到钝化 Pb_I 型缺陷的作用。相对于其他几种常见氨基酸, 掺杂 L-精氨酸可以更显著地提升钙钛矿薄膜的结晶性(图 S3(a)), 并且 EIS 阻抗谱(图 S3(b))中界面传输电阻 R_{ct} 更低, 说明 L-精氨酸增强 PSCs 界面载流子传输的能力也明显

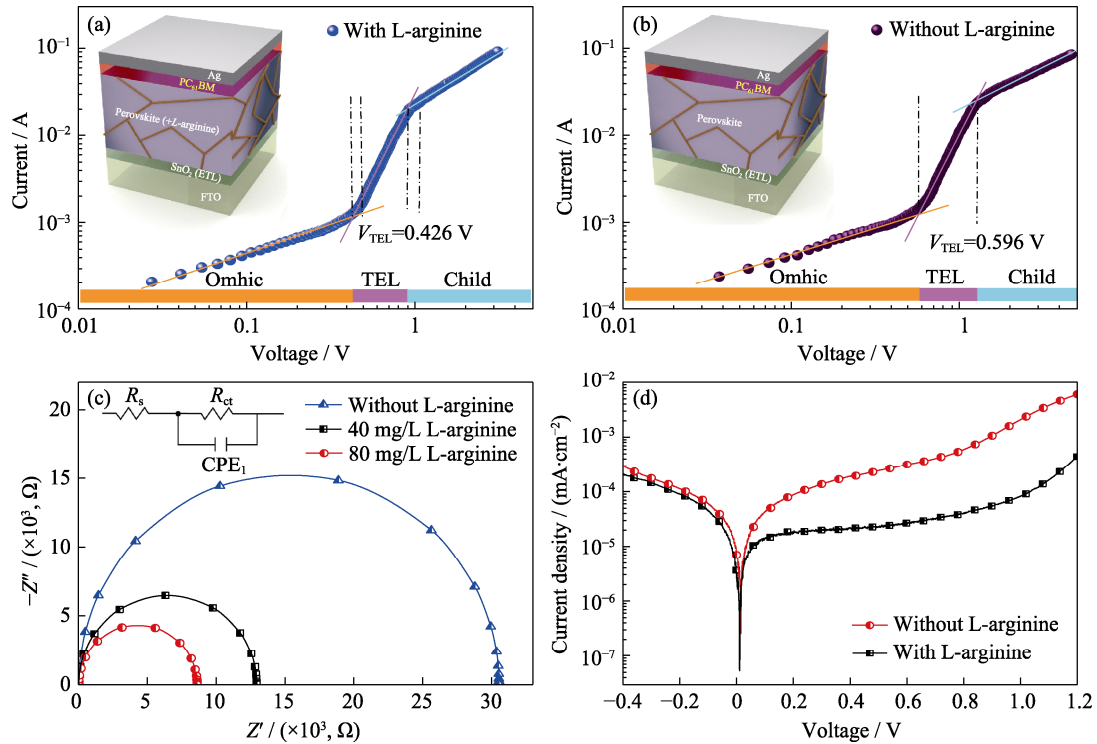


图 6 (a)未掺杂与(b)掺杂 L-精氨酸 PSCs 的 SCLC 曲线, 未掺杂与掺杂 L-精氨酸 PSCs 的(c)EIS 阻抗谱图和(d)暗态 $J-V$ 曲线

Fig. 6 SCLC curves of PSCs (a) undoped and (b) doped with L-arginine, (c) EIS impedance spectra and (d) dark $J-V$ curves of PSCs with and without L-arginine doping
PC₆₁ BM: [6, 6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester

表 1 不同 L-精氨酸掺杂浓度的 PSCs 器件的光电性能参数

TabLe 1 Photoelectric parameters of PSCs doped with different concentrations of L-arginine				
Concentration/ (mg·L ⁻¹)	$J_{SC}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{OC}/V	$FF/\%$	$PCE/\%$
0	21.80	1.119	77.1	18.81
40	22.20	1.121	77.0	19.15
60	22.55	1.131	78.6	20.03
80	23.68	1.143	80.8	21.86
100	22.74	1.131	79.4	20.42

强于其他几种常见氨基酸。

PSCs 的稳定性是阻碍其商业化的重要因素。PSCs 在 400 s 稳态电流和开路电压测试(图 7(a))中, 掺杂 L-精氨酸的 PSCs 输出电流和开路电压衰减更少, 这说明器件更加稳定且重复性更优。经过 480 h 暴露于空气中贮存后(图 7(b)), 未掺杂 PSCs 的 PCE 和 FF 下降到初始的 51.0%和 71.9%, 而掺杂 L-精氨酸的 PSCs 的 PCE 和 FF 仅下降到初始的 73.3%和 83.0%。结合 SEM 照片(图 2(a, b))和 XRD 图谱(图 3(a))分析, 发现这与 L-精氨酸掺杂后钙钛矿晶粒尺寸变大和钙钛矿薄膜结晶性提升有关。

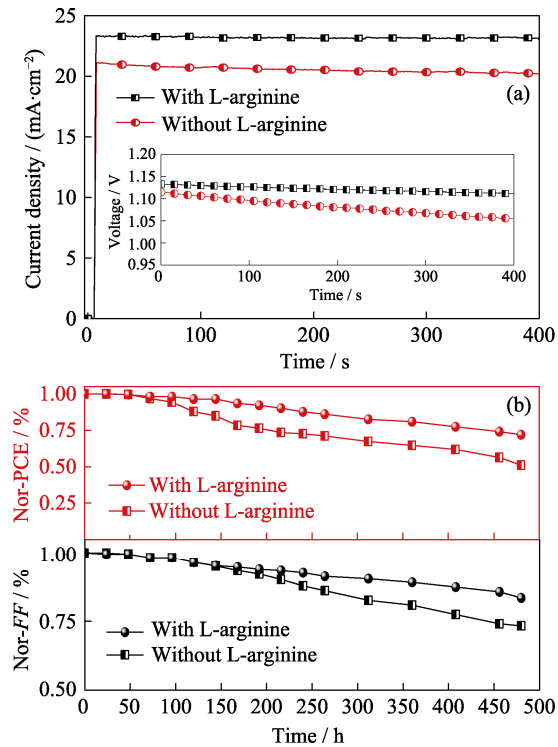


图 7 未掺杂与掺杂 L-精氨酸钙钛矿太阳电池的(a)400 s 电流及电压稳定性测试, (b)480 h 器件稳定性测试
Fig. 7 (a) Current and voltage stability tests for 400 s, and (b) device stability tests for 480 h of PSCs with and without L-arginine doping

3 结论

本研究基于 $\text{FA}_{0.71}\text{MA}_{0.29}\text{Pb}(\text{I}_{0.94}\text{Br}_{0.03}\text{Cl}_{0.03})_3$ 型二元钙钛矿材料利用两步制备方法制备了PSCs器件,并在钙钛矿前驱体溶液中引入 L-精氨酸作为掺杂物质。L-精氨酸作为有机小分子物质可以与未配位的铅离子空位结合以钝化缺陷。研究显示掺杂 L-精氨酸有效增大了钙钛矿晶粒、钝化了晶界并提高了薄膜的吸光能力,钙钛矿材料内部的缺陷密度由 $4.83 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 降低到了 $3.45 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; 掺杂 L-精氨酸的钙钛矿薄膜更加光滑平整,界面处的缺陷也得到了钝化,其界面传输电阻由 $3.05 \times 10^5 \Omega$ 降低到 $8.60 \times 10^3 \Omega$, 载流子非辐射复合减少,载流子平均寿命延长,迟滞效应降低。通过 L-精氨酸对钙钛矿材料内部缺陷和界面缺陷的钝化, PSCs 的 PCE 和 FF 明显提升,器件的稳定性也有所改善。本研究提供了一种优化钙钛矿薄膜质量和提升钙钛矿太阳能电池性能的钝化剂的设计思路和方法。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20210421> 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. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(17): 6050–6051.
- [2] JAEKI J, MINJIN K, JONGDEUK S, *et al.* Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells. *Nature*, 2021, **592**(7854): 381–385.
- [3] LI Y, JI L, LIU R G, *et al.* A review on morphology engineering for highly efficient and stable hybrid perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**: 12842–12875.
- [4] LONG Q, FANG Y, SHAO Y, *et al.* Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals. *Science*, 2015, **347**: 967–970.
- [5] UNGER E L, KEGELMANN L, SUCHAN K, *et al.* Roadmap and roadblocks for the band gap tunability of metal halide perovskites. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**: 11401–11409.
- [6] SANG I S, PARK B W, DONG U L, *et al.* Long-term chemical aging of hybrid halide perovskites. *Nano Letters*, 2019, **19**(8): 5604–5611.
- [7] HODES G, CAHEN D. Photovoltaics: perovskite cells roll forward. *Nat. Photonics*, 2014, **8**(2): 87–88.
- [8] GUO Z, ZHAO S, LIU A, *et al.* Niobium incorporation into CsPbI_2Br for stable and efficient all inorganic perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**(22): 19994–20003.
- [9] AKA B, AR C, NVA B, *et al.* Defect states influencing hysteresis and performance of perovskite solar cells. *Solar Energy*, 2020, **211**: 345–353.
- [10] GUO Y, XUE Y, XU L. Interfacial interactions and enhanced optoelectronic properties of GaN/perovskite heterostructures: insight from first-principles calculations. *J. Mater. Sci.*, 2021, **56**(19): 11352–11363.
- [11] YU J C, KIM D B, JUNG E D, *et al.* High-performance perovskite light-emitting diodes via morphological control of perovskite films. *Nanoscale*, 2016, **8**(13): 7036–7042.
- [12] LI N, TAO S, CHEN Y, *et al.* Cation and anion immobilization through chemical bonding enhancement with fluorides for stable halide perovskite solar cells. *Nat. Energy*, 2019, **4**(5): 408–415.
- [13] DOHERTY T, WINCHESTER A J, MACPHERSON S, *et al.* Performance-limiting nanoscale trap clusters at grain junctions in halide perovskites. *Nature*, 2020, **580**(7803): 360–366.
- [14] DU J, FENG L, GUO X, *et al.* Enhanced efficiency and stability of planar perovskite solar cells by introducing amino acid to SnO_2 /perovskite interface. *J. Power Sources*, 2020, **455**: 227974.
- [15] CAO Y, WANG N N, TIAN H, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures. *Nature*, 2018, **562**(7726): 249–253.
- [16] LIU W, HU Z L, WANG L, *et al.* Passivation of L-3-(4-pyridyl)-alanine on interfacial defects of perovskite solar cell. *J. Inorg. Mater.*, 2021, **36**(6): 629–637.
- [17] WANG R, XUE J, WANG K L, *et al.* Constructive molecular configurations for surface-defect passivation of perovskite photovoltaics. *Science*, 2019, **366**(6472): 1509–1513.
- [18] YANG S, DAI J, YU Z H, *et al.* Tailoring passivation molecular structures for extremely small open circuit voltage loss in perovskite solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**(27): 11937–11938.
- [19] LEE J W, BAE S H, HSIEH Y T, *et al.* A bifunctional Lewis base additive for microscopic homogeneity in perovskite solar cells. *Chem*, 2017, **3**(2): 290–302.
- [20] NIU T, LU J, MUNIR R, *et al.* Stable high-performance perovskite solar cells via grain boundary passivation. *Adv. Mater.*, 2018, **30**(16): 1706576.
- [21] FEI C, LI B, ZHANG R, *et al.* Highly efficient and stable perovskite solar cells based on monolithically grained $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**(9): 1602017.
- [22] GAO Y M, JIANG W L, YANG T Y, *et al.* Fabrication and characterization of high stability $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ layered perovskite film. *J. Inorg. Mater.*, 2016, **31**(10): 1129–1134.
- [23] SI H, ZHANG Z, LIAO Q, *et al.* A-site management for highly crystalline perovskites. *Adv. Mater.*, 2020, **32**(4): 201904702.
- [24] HU J, XU X, CHEN Y, *et al.* Overcoming photovoltage deficit via natural amino acid passivation for efficient perovskite solar cells and modules. *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**(9): 5857–5865.
- [25] BRENES R, GUO D Y, OSHEROV A, *et al.* Metal halide perovskite polycrystalline films exhibiting properties of single crystals. *Joule*, 2017, **1**(1): 155–167.
- [26] NI Z Y, BAO C X, LIU Y, *et al.* Resolving spatial and energetic distributions of trap states in metal halide perovskite solar cells. *Science*, 2020, **367**(6484): 1352–1358.
- [27] GUO X B, WEI Y U, LI J, *et al.* Improving microstructure and photoelectric performance of the perovskite material via mixed solvents. *J. Inorg. Mater.*, 2017, **32**(8): 870–876.
- [28] JIN W Y, JIHUN J, UNSOO K, *et al.* Efficient perovskite solar mini-modules fabricated via bar-coating using 2-methoxyethano L-based formamidinium lead tri-iodide precursor solution. *Joule*, 2021, **5**(9): 2420–2436.
- [29] RONG Y, YUE H, RAVISHANKAR S, *et al.* Tunable hysteresis effect for perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2017, **10**(1): 2383–2391.
- [30] LIU W, LIU N, JI S, *et al.* Perfection of perovskite grain boundary passivation by rhodium incorporation for efficient and stable solar cells. *Nanomicro lett.*, 2020, **12**(9): 207–217.
- [31] YI H, XIAO Y D, SIMON SCHEINER, *et al.* A generic interface to reduce the efficiency-stability-cost gap of perovskite solar cells. *Science*, 2017, **358**(6367): 1192–1197.

补充材料:

L-精氨酸掺杂钙钛矿太阳能电池性能研究

焦博新, 刘兴翀, 全子威, 彭永姍, 周若男, 李海敏

(西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610500)

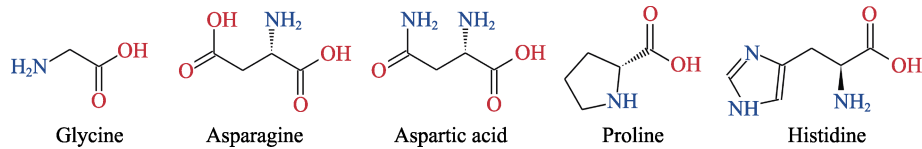


图 S1 氨基酸掺杂物的分子结构

Fig. S1 Molecular structures of amino acid dopants

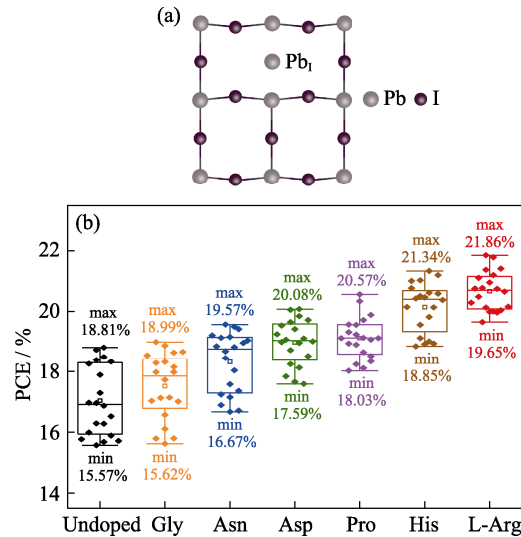


图 S2 (a) PbI 型缺陷的俯视图和(b)掺杂不同氨基酸的 PSCs 的 PCE 箱式分布

Fig. S2 (a) Top view of PbI type defects and (b) PCE box distributions of PSCs doped with different amino acids

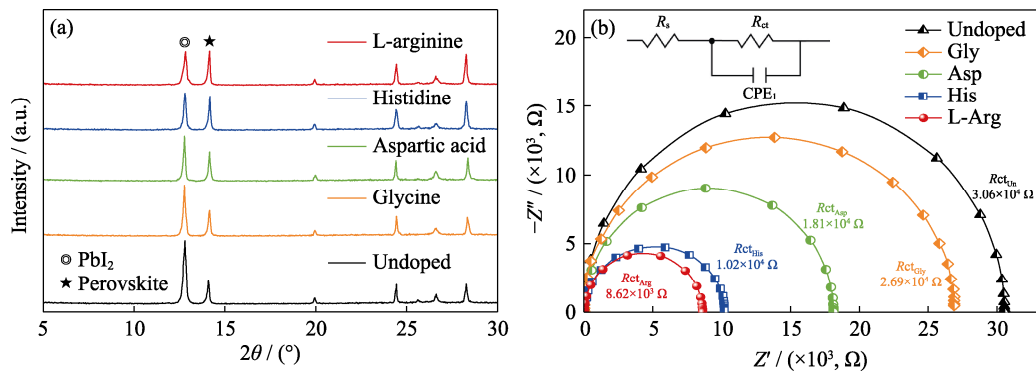


图 S3 不同氨基酸掺杂钙钛矿薄膜的(a)XRD 图谱和(b)EIS 阻抗谱

Fig. S3 (a) XRD patterns and (b) EIS impedance spectra of perovskite films doped with different amino acids