

Fmoc-FF-OH 钝化钙钛矿薄膜及其太阳能电池性能研究

丁统顺¹, 丰平², 孙学文¹, 单沪生¹, 李琪², 宋健¹

(1. 中国矿业大学 材料与物理学院, 徐州 221116; 2. 江苏华恒新能源有限公司, 徐州 221122)

摘 要: 有机-无机杂化钙钛矿具有高的光吸收系数、可调节的带隙以及双极性的电荷传导特性, 是一种理想的光吸收材料。然而, 溶液法制备的钙钛矿薄膜在表/界面上存在多种缺陷, 会抑制载流子传输并引发复合。本研究选用含多官能团的氨基酸衍生物——9-芴甲氧羰基-L-苯丙氨酸-L-苯丙氨酸(Fmoc-FF-OH)作为添加剂来降低钙钛矿膜缺陷并抑制晶界上的载流子复合。结果表明, 当 Fmoc-FF-OH 的浓度为 $0.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 钙钛矿薄膜的粒径从 138 nm 增大到 210 nm, 缺陷态密度从 $2.46\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 降低至 $2.17\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 。同时, 钙钛矿太阳能电池也表现出最优的性能, 开路电压从 1.05 V 提升到 1.10 V, 器件的光电转化效率(PCE)从 15.50%提升到 17.44%。在 220 h 的稳定性测试中, 器件的光电转化效率仍能维持初始的 71%。

关 键 词: 钙钛矿太阳能电池; 界面钝化; 氨基酸衍生物

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Perovskite Film Passivated by Fmoc-FF-OH and Its Photovoltaic Performance

DING Tongshun¹, FENG Ping², SUN Xuwen¹, SHAN Husheng¹, LI Qi², SONG Jian¹

(1. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. Jiangsu Huaheng New Energy Company, Xuzhou 221122, China)

Abstract: Organic-inorganic hybrid perovskite is an ideal light absorption material due to its high light absorption coefficient, adjustable band gap and bipolar charge conduction characteristics. However, perovskite thin films prepared by solution method possess various defects in the surface and interface, which inhibit carrier transport and trigger recombination. In this study, a multifunctional amino acid derivative, 9-fluorenylmethoxycarbonyl-L-phenylalanine-L-phenylalanine (Fmoc-FF-OH), was selected as an additive to reduce defects of perovskite film and to inhibit carrier recombination at grain boundaries. When the concentration of Fmoc-FF-OH is $0.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the particle size of the perovskite thin film increases from 138 to 210 nm, and the defect state density decreases from 2.46×10^{15} to $2.17\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$. Perovskite solar cells also exhibit optimal performance with open circuit voltage increasing from 1.05 to 1.10 V, and photoelectric conversion efficiency (PCE) improved from 15.50% to 17.44%. After stability test for 220 h, the photoelectric conversion efficiency of the device can still maintain 71% of the initial.

Key words: perovskite solar cell; interface passivation; amino acid derivative

收稿日期: 2023-02-01; 收到修改稿日期: 2023-04-02; 网络出版日期: 2023-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(52203369); 徐州市产业重点技术研发(ZYQ20210189)

National Natural Science Foundation of China (52203369); Industry Key Technology R&D Program of Xuzhou (ZYQ20210189)

作者简介: 丁统顺(1998–), 男, 硕士研究生. E-mail: TS21180067P31@cumt.edu.cn

DING Tongshun (1998–), male, Master candidate. E-mail: TS21180067P31@cumt.edu.cn

通信作者: 丰平, 博士. E-mail: ping.feng@solarspace.cn; 宋健, 讲师. E-mail: jsoong@cumt.edu.cn

FENG Ping, PhD. E-mail: ping.feng@solarspace.cn; SONG Jian, lecturer. E-mail: jsoong@cumt.edu.cn

钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)具有良好的半导体特性、高的转化效率和简单的制备工艺,受到广泛关注。目前,钙钛矿太阳能电池的最高认证效率已经达到 25.7%^[1],但距离理论极限效率 31%还有较大差距^[2]。这主要归因于溶液法制备的钙钛矿薄膜呈多晶状态,缺陷态密度比单晶钙钛矿薄膜高几个数量级,因此钙钛矿薄膜的内部和晶界处存在大量缺陷^[3],如配位不足的阴阳离子缺陷。这些缺陷会形成光生载流子的复合位点,阻碍载流子传输,从而导致器件的光电转换效率和稳定性下降。

钙钛矿薄膜光电性能及稳定性可通过组分调控、材料选择、表界面钝化等加以改善^[4-7]。Lu 等^[8]采用碘化甲胺(MAI)、碘化二甲胺(DMAI)、碘化乙胺(EAI)、碘化铵(NH₄I)、乙酸甲脒(FAAC)等胺类添加剂,在较低升华温度下精确合成富 Cs 的 FA_xCs_{1-x}PbI₃ 钙钛矿,上述添加剂可降低钙钛矿结晶温度,提高钙钛矿相稳定性。在钙钛矿薄膜表界面引入钝化剂可以有效钝化缺陷,提升器件性能。常用的钝化剂包括无机钝化剂、路易斯酸基团和路易斯碱基团(如羰基、氨基、羧基和酯基)。Wang 等^[9]通过在 ZnO 纳米棒和钙钛矿薄膜之间插入 SnO₂ 钝化层,有效抑制了 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿的分解,从而大大提高了钙钛矿薄膜的热稳定性。这些路易斯酸和路易斯碱基团可以与钙钛矿薄膜内部及晶界上的 Pb²⁺和 I⁻缺陷配位,进而抑制离子迁移。Li 等^[10]将 1-丙酸-4-氨基-1,2,4-三唑四氟硼酸酯(PATMBF₄)添加到钙钛矿前驱体溶液中,制备了反式结构钙钛矿太阳能电池。PATM⁺的氨基(-NH₂)可以提供自由电子对,并与钙钛矿形成 Pb-N 配位键,不仅可以调节晶体生长,还可以减少电荷复合中心的生成。PATM⁺中所含的羰基(C=O)与 FA⁺之间形成的氢键(O···H-N)抑制了 FA⁺向薄膜表面的迁移,进而提高了钙钛矿膜的稳定性。PATMBF₄处理的钙钛矿太阳能电池, PCE

可达 21.35%。经过 4000 h 的空气老化(相对湿度(40±5)%)后,仍可保持 85%的初始光电转换效率。Cai 等^[11]合成了多功能分子 2,2-二氟丙烷二酰胺(DFPDA),其中羰基能钝化钙钛矿薄膜中的 Pb²⁺配位缺陷,同时降低钙钛矿结晶速率,提高薄膜质量。分子上的氨基不仅可以抑制 I⁻迁移,还增大了羰基上的电子密度,增强了钝化效果。此外,DFPDA 中的氟基团是疏水性的。在这些钝化基团的作用下,钙钛矿太阳能电池的性能达到 22.21%。Liu 等^[12]在钙钛矿制备过程中引入有机小分子添加剂(L-3-(4-吡啶基)-丙氨酸(L-3-(4-pyridyl)-alanine, PLA),可以延长钙钛矿薄膜荧光寿命,降低器件的陷阱态密度,促进界面电荷抽取,从而增强钙钛矿光电性能和稳定性。

鉴于羰基、胺基及其他功能团对优化钙钛矿薄膜的作用,本研究引入一种氨基酸衍生物分子, Fmoc-FF-OH(9-芴基甲基氧羰基-L-苯丙氨酸-L-苯丙氨酸,分子式如图 1(a)所示),用于提高钙钛矿薄膜性能。Fmoc-FF-OH 分子中 C=O、N-H、苯环和 9-芴基氧羰基(Fmoc)基团可以调控钙钛矿的结晶过程,改善薄膜的质量。此外, Fmoc-FF-OH 分子可有效钝化钙钛矿薄膜的内部缺陷,促进载流子传输。本研究系统表征了添加剂对钙钛矿薄膜的组分形貌、缺陷态密度以及 PSCs 性能的影响。

1 实验方法

研究制备的钙钛矿太阳能电池结构为 FTO/NiO/钙钛矿薄膜/[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PCBM)/2,9-二甲基-4,7-二苯基邻菲罗啉(BCP)/Ag。采用一步法制备钙钛矿薄膜,所有实验过程均在手套箱中完成。将 0.2 mmol 甲基溴化胺(MABr)、1 mmol 甲脒氢碘酸盐(FAI)、1.1 mmol PbI₂、0.2 mmol PbBr₂ 溶解在 1 mL 的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)/二甲基亚

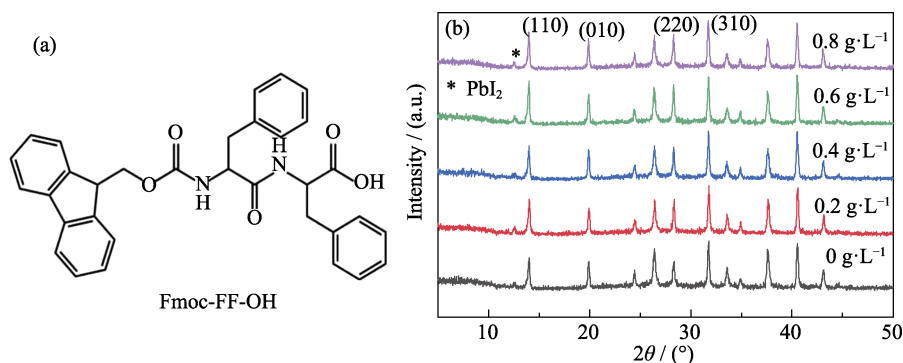


图1 (a) Fmoc-FF-OH 的分子结构和 (b)添加不同浓度 Fmoc-FF-OH 的钙钛矿薄膜 XRD 图谱

Fig. 1 (a) Molecular structure of Fmoc-FF-OH and (b) XRD patterns of perovskite films with different concentrations of Fmoc-FF-OH

砒 (DMSO)(体积比 4 : 1)的混合溶液中。在 5 份混合溶液中, 分别加入 0.0.2、0.4、0.6 和 0.8 mg Fmoc-FF-OH, 并搅拌至充分溶解。然后, 加入 45 μL 0.2 mol/L CsI 溶液, 搅拌 20 min 后用滤头过滤。用移液枪吸取 50 μL 钙钛矿前驱体溶液并均匀涂覆在 NiO 薄膜上, 以 1000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂 10 s, 4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂 8 s 后滴加 200 μL 乙酸乙酯反溶剂, 继续以 4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂 12 s。制备的薄膜样品先在 60 $^{\circ}\text{C}$ 热台上退火 3 min, 然后在 120 $^{\circ}\text{C}$ 退火 10 min。待钙钛矿薄膜降至室温后, 将 45 μL PCBM (25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 氯苯溶液滴在钙钛矿膜上, 以 2500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂 30 s。随后, 滴加 45 μL BCP (0.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 乙醇溶液, 以 3000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂 30 s。最后, 在高真空度下蒸镀 55 nm 厚的金属银电极。

2 结果与讨论

2.1 Fmoc-FF-OH 对钙钛矿薄膜组分及形貌的影响

Fmoc-FF-OH 的分子式如图 1(a) 所示, Fmoc-FF-OH 分子中有 Fmoc(9-苄基甲基氧羰基)、C=O、N-H 和苯环。PSCs 器件结构如图 S1 所示, 从下至上依次为 FTO/NiO/钙钛矿(PVSK)/PCBM/BCP/Ag。图 1(b) 采用 XRD 探究了不同浓度 Fmoc-FF-OH 对钙钛矿结晶性和晶体结构的影响。薄膜的 XRD 图谱与钙钛矿晶相吻合, $2\theta=14.15^{\circ}$ 、 20.12° 、 28.48° 和 31.92° 处衍射峰分别对应钙钛矿的 (110)、(010)、(220) 和 (310) 晶面。此外, $2\theta=12.7^{\circ}$ 处

的弱衍射峰对应钙钛矿薄膜中残留的 PbI_2 , 这是钙钛矿薄膜溶液法沉积的常见现象^[13]。通过对 (110) 晶面的半峰宽分析, 发现 Fmoc-FF-OH 钝化后, 衍射峰的半峰宽变窄, 说明钙钛矿薄膜质量得到改善。

通过场发射扫描电镜探究 Fmoc-FF-OH 对钙钛矿薄膜形貌的影响, 如图 2 所示, 分别对应添加 0、0.2、0.4、0.6 和 0.8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH 的钙钛矿薄膜。由图可见, 随着 Fmoc-FF-OH 浓度增大, 薄膜表面的明亮颗粒减少, 说明杂质 PbI_2 含量减少。其次, 添加 Fmoc-FF-OH 钙钛矿膜可以改变粒径分布。如图 2(a~e) 插图所示, 钙钛矿的平均粒径分别为 138、198、203、210 和 189 nm。随着 Fmoc-FF-OH 浓度增加, 钙钛矿的粒径逐渐增大。当浓度提升至 0.8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 钙钛矿粒径反而减小。氨基酸可以与 PbI_2 产生强配位作用, 因此在钙钛矿结晶过程中, 结晶速率降低, 成核数较少, 有利于形成大尺寸颗粒。而 Fmoc-FF-OH 浓度持续增大引起的粒径减小可能是由高浓度氨基酸的酸性腐蚀造成^[14-15]。

添加不同浓度 Fmoc-FF-OH 的钙钛矿薄膜的 XPS 总谱图见图 S2(a)。图 3(a) 为钙钛矿薄膜 $\text{Pb}4f$ XPS 谱图, 不添加 Fmoc-FF-OH 的钙钛矿薄膜的 $\text{Pb}4f_{3/2}$ 和 $\text{Pb}4f_{5/2}$ 峰分别位于 138.33 和 143.2 eV。添加 Fmoc-FF-OH (0.6 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 后, 相应结合能分别减小了 0.14 和 0.13 eV, 表明配位不足的 Pb^{2+} 电荷消失, 或者含有 N 和 O 的残余分子使 Pb 和 I 之间的相互作用减弱^[16-17]。添加 Fmoc-FF-OH (0.6 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 后, 钙钛矿薄膜的 $\text{Br}3d$ 与 $\text{I}3d$ 谱图的结合能均减小, 如图 3(b)

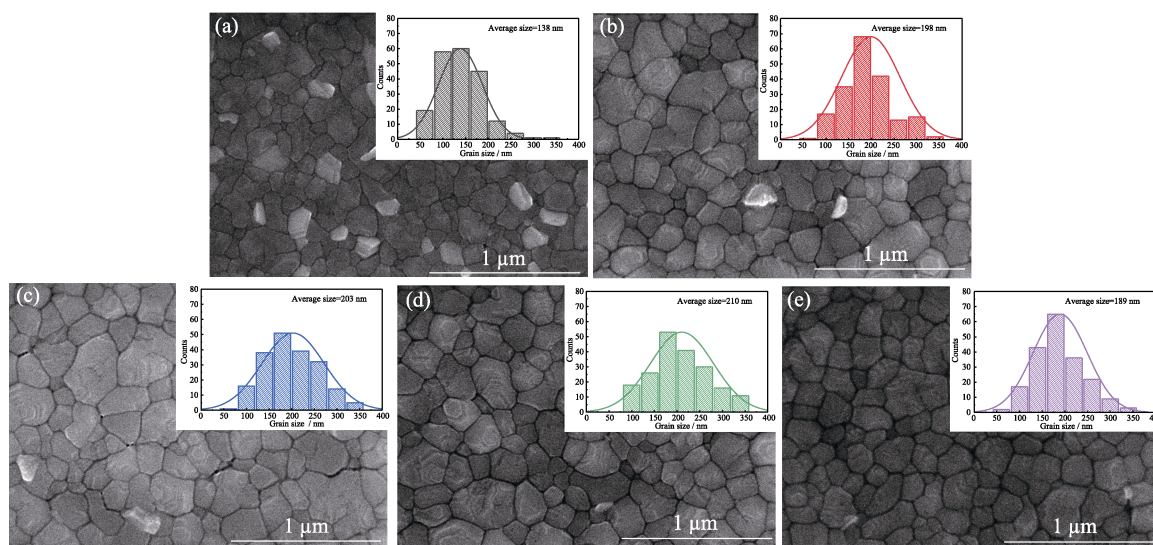


图 2 添加不同浓度 nFmoc-FF-OH 的钙钛矿薄膜的 SEM 照片及粒径分布直方图

Fig. 2 SEM images and particle size distributions of perovskite films with different Fmoc-FF-OH concentrations
(a) 0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; (d) 0.6 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; (e) 0.8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

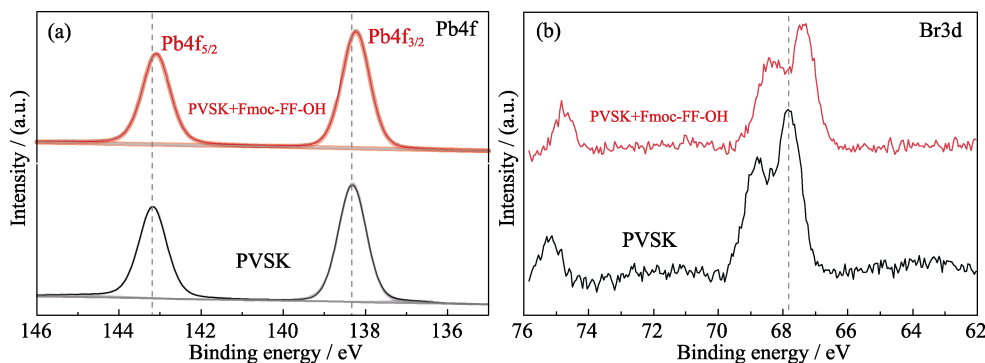


图3 未添加与添加 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH 的钙钛矿薄膜的(a) Pb4f, (b) Br3d XPS 窄扫描谱图
Fig. 3 (a) Pb4f, (b) Br3d XPS spectra of perovskite films without and with addition of $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH

与图 S2(b)所示。这表明 Fmoc-FF-OH 与钙钛矿薄膜之间发生了相互作用。其中, C=O 可以提供化学锚定位点与未配位的 $\text{Pb}^{2+}6\text{p}$ 轨道共用一个孤对电子, 从而减少 Pb 相关的缺陷, 抑制载流子非辐射复合^[18-19]。钙钛矿薄膜的 Cs3d 谱图如图 S2(c)所示, 添加 Fmoc-FF-OH($0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)后其结合能有所提高, 有助于提高钙钛矿薄膜稳定性。为探究 Fmoc-FF-OH 对钙钛矿薄膜能带结构的影响, 本研究给出了钙钛矿薄膜的 T_{auc} 图, 如图 S3 所示。添加 Fmoc-FF-OH 后, 钙钛矿的带隙变窄, 从 1.322 eV 降低到 1.319 eV , 较窄的带隙可以拓宽钙钛矿薄膜的光谱响应范围, 从而提高器件性能^[20-21]。

2.2 Fmoc-FF-OH 对钙钛矿薄膜光学及表面性质的影响

通过测试添加不同浓度 Fmoc-FF-OH 的钙钛矿薄膜的稳态荧光光谱(PL)(激发波长 500 nm), 研究钙钛矿薄膜的质量与载流子动力学。如图 4(a)所示, 随着 Fmoc-FF-OH 浓度增大, PL 光谱荧光强度逐渐提升。当 Fmoc-FF-OH 的浓度为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 荧光达到最强, 表明 Fmoc-FF-OH 可以有效减少薄膜中的陷阱, 抑制钙钛矿薄膜中载流子复合^[22-23]。此外, 测试钙钛矿薄膜的 UV-Vis 吸收光谱, 结果如图 4(b)所示, 在 $400 \sim 750 \text{ nm}$ 处, 随着 Fmoc-FF-OH 浓度增

大, 薄膜光吸收能力变强。当 Fmoc-FF-OH 浓度增大到 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 薄膜的光吸收最强。当添加剂浓度提升至 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 钙钛矿薄膜的吸光度下降, 这是由于浓度过高会破坏钙钛矿的晶体结构, 不利于钙钛矿结晶, 导致晶粒尺寸减小^[24-25]。测试钙钛矿薄膜时间分辨光致发光(TRPL), 结果如图 4(c)所示, 拟合见式(1), 数值见表 S1。未添加 Fmoc-FF-OH 时, 其载流子平均寿命(τ_{ave})较短, 表明原始钙钛矿晶体内部存在的较多缺陷。添加 Fmoc-FF-OH 后, 其载流子平均寿命延长, 表明电荷的陷阱态密度降低, 非辐射复合受到抑制^[26-28]。

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (1)$$

其中, τ_1 是快速复合寿命(ns), τ_2 是慢速复合寿命(ns), A_1 和 A_2 分别是 τ_1 和 τ_2 的权重。

2.3 Fmoc-FF-OH 对 PSCs 光伏性能的影响

图 5(a)是添加不同浓度 Fmoc-FF-OH 对应 PSCs 的最佳的 $J-V$ 曲线, 相关参数如表 1 所示。未添加 Fmoc-FF-OH 的器件转换效率为 15.50% , 开路电压 V_{OC} 为 1.05 V , 短路电流 J_{SC} 为 $19.28 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 填充因子 FF 为 76.05% 。当添加 Fmoc-FF-OH 浓度为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 开路电压和短路电流分别为 1.10 V 和 $19.44 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 转换效率为 17.44% 。由表 1 可知,

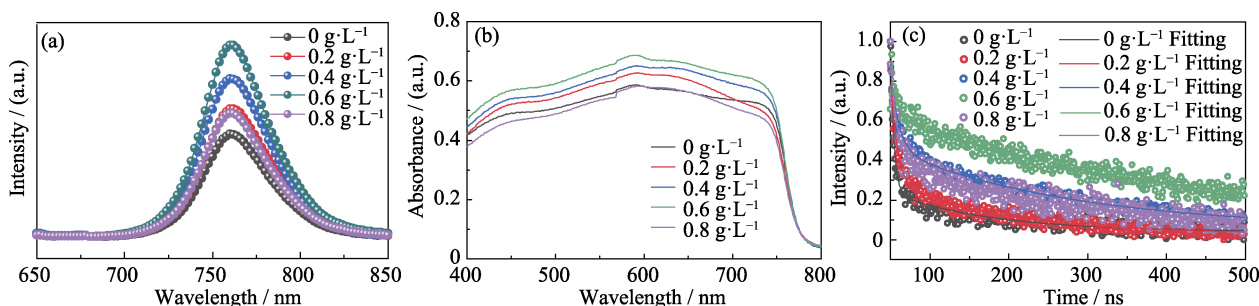


图4 (a)添加不同浓度 Fmoc-FF-OH 的钙钛矿薄膜的 PL 谱图, (b)UV-Vis 吸收谱图和(c)TRPL 谱图

Fig. 4 (a) PL spectra, (b) UV-Vis spectra and (c) TRPL spectra of perovskite thin films with different concentrations of Fmoc-FF-OH; Colorful figures are available on website

表 1 添加不同浓度 Fmoc-FF-OH 的 PSCs 光伏参数

Table 1 Photovoltaic parameters of PSCs with different concentrations of Fmoc-FF-OH

Concentration/(g·L ⁻¹)	Direction	V _{OC} /V	J _{SC} /(mA·cm ⁻²)	FF/%	PCE/%	Hysteresis Index
0	Reverse	1.05	19.28	76.05	15.50	0.11
	Forward	1.02	17.53	74.76	13.39	
0.2	Reverse	1.06	19.23	78.74	16.12	—
0.4	Reverse	1.06	19.37	78.37	16.24	
0.6	Reverse	1.10	19.94	79.47	17.44	0.07
	Forward	1.09	19.03	77.36	16.10	
0.8	Reverse	1.07	18.94	77.98	15.91	—

随着 Fmoc-FF-OH 浓度升高, V_{OC} 、 J_{SC} 和 FF 呈现先增加后减少的趋势。光伏性能改善主要得益于钙钛矿薄膜的质量提升和缺陷态密度降低^[29-30]。图 5(b) 为未添加和添加 0.6 g·L⁻¹ Fmoc-FF-OH 的 PSCs 的正扫和反扫结果。由表 1 可得未添加和添加 0.6 g·L⁻¹ Fmoc-FF-OH 的 PSCs 的迟滞因子分别为 0.11 和 0.07, 迟滞因子降低表明载流子界面传输得到增强, 这主要得益于钙钛矿薄膜质量的提高。为了进一步探究 Fmoc-FF-OH 分子对 PSCs 的影响, 测试 Fmoc-FF-OH 对 PSCs 器件单色光电转化效率(IPCE)和积分电流的影响, 如图 5(c)所示。添加 0.6 g·L⁻¹ Fmoc-FF-OH 对应 PSCs 在 300~450 nm 范围内的量子效率比未添加 Fmoc-FF-OH 的 PSCs 低, 在 450~750 nm 范围内外量子效率得到明显提升。积分电流也从 18.75 mA·cm⁻² 提升到 19.51 mA·cm⁻²。这表明在钙钛矿前驱体中引入 Fmoc-FF-OH 分子, 可提高薄膜质量, 减少非辐

射复合。

为探究添加 Fmoc-FF-OH 是否可以降低钙钛矿薄膜内的陷阱态密度(N_t), 在黑暗条件下分别测量仅空穴结构(FTO/NiO/PVK/Spiro-OMeTAD/Ag)的 I - V 曲线, 如图 5(d)所示, 采用空间电荷限制电流(SCLC)方法分析图谱, 偏置电压由低到高分欧姆响应区、陷阱填充区和空间电荷限流区。在低偏置电压区域曲线呈线性关系。当偏置电压超过陷阱填充极限电压(V_{TFL})时, 曲线呈现非线性增加, 说明钙钛矿薄膜中的陷阱被完全填充^[31-32]。从图可知, 未添加与添加 0.6 g·L⁻¹ Fmoc-FF-OH 对应 PSCs 的填充电压分别为 0.63 和 0.57 eV, 陷阱态密度分别为 2.46×10^{15} 和 2.17×10^{15} cm⁻³。添加 Fmoc-FF-OH 可以降低钙钛矿薄膜内的陷阱态密度。这与钙钛矿薄膜的晶界减少, 晶粒尺寸增大, 晶界处的非辐射复合减少相关。在黑暗条件下, 对最佳 Fmoc-FF-OH

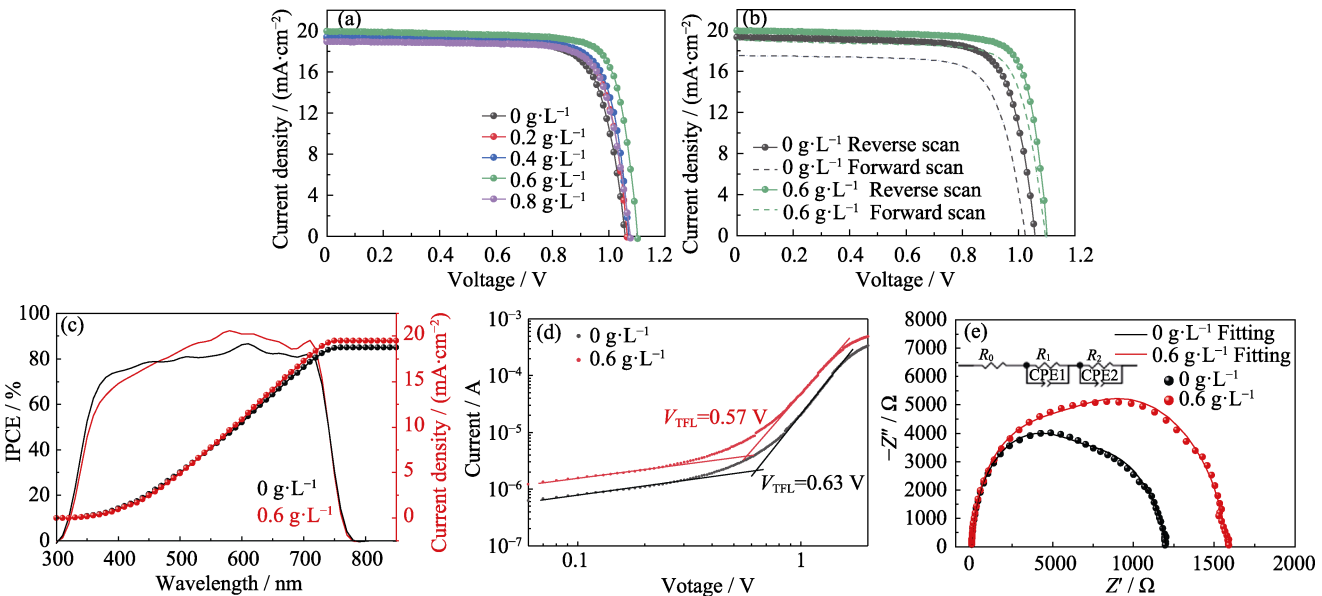


图 5 添加 Fmoc-FF-OH 对 PSCs 光伏性能的影响

Fig. 5 Effects of addition of Fmoc-FF-OH on the PSCs photovoltaic performance

(a) J - V curves of PSCs with different concentrations of Fmoc-FF-OH; (b) Forward and reverse J - V curves for PSCs, (c) IPCE and integral current curves, (d) pure hole I - V curves under dark conditions and (e) electrochemical impedance spectra of PSCs without and with 0.6 g·L⁻¹ Fmoc-FF-OH

Colorful figures are available on website

浓度的器件进行电化学交流阻抗分析,等效电路图见图 5(e)插图,其中 R_s 代表串联电阻,包括电荷传输层和钙钛矿活性层的自身电阻, $R_{ct}(R_1)$ 对应界面接触电阻, $R_{rec}(R_2)$ 对应电荷复合电阻。添加 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH 的器件串联电阻 R_s 和转移电阻 R_{ct} 与未添加的器件相比均有所下降, R_s 由 20.37Ω 降低到 19.37Ω , R_{ct} 由 5323Ω 降低到 5263Ω 。复合电阻 R_{rec} 由 6697Ω 增大到 9481Ω ,这是由于 Fmoc-FF-OH 中的 C=O、N-H 与钙钛矿薄膜中的 Pb^{2+} 、 I^- 和 Br^- 缺陷配位,抑制了载流子复合和缺陷的形成,提高了器件的 $V_{OC}^{[33]}$ 。

图 6(a)为添加 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH 的 PSCs 器件的稳定性测试结果。在洁净间环境下(温度 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 相对湿度 $(30 \pm 5)\%$), 对未封装器件进行 220 h 长期稳定性测试, 间隔 24 h 记录一次效率。由图可知, 添加 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH 的 PSCs 电池器件 220 h 后仍能保持初始 PCE 的 71%, 而未添加的器件 220 h 后 PCE 为初始的 62%, 证明添加 Fmoc-FF-OH 可以改善 PSCs 的稳定性。此外,对添加 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH 的 PSCs 器件进行稳压电流测试, 在 0.83 V 的最大功率电压下, 监测电流的变化, 结果如图 6(b)所示。PSCs 在 300 s 内的输出

电流保持在 $(19.13 \pm 0.50) \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。器件的稳定性增强可以归因于 Fmoc-FF-OH 结构中的苯环是一种非极性分子, 它可以增强钙钛矿薄膜表面的疏水性。如图 S4 所示, 改性后钙钛矿薄膜的接触角从 55° 增大到 65° , 疏水性增强。

3 结论

本研究使用 Fmoc-FF-OH(含 C=O、N-H、Fmoc 和苯环)作为钙钛矿前驱体的添加剂, 可有效降低钙钛矿薄膜的形核速率, 增大晶粒尺寸, 从而改善钙钛矿薄膜的质量。此外, 添加 Fmoc-FF-OH 还降低了钙钛矿薄膜的缺陷态密度并抑制非辐射复合。在最佳 Fmoc-FF-OH 浓度 ($0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 条件下, PSCs 的转化效率最高, 开路电压从 1.05 V 提升到 1.10 V , PSCs 的最高 PCE 达到了 17.44%。Fmoc-FF-OH 的 C=O 和未配位的 Pb^{2+} 形成骨架, N-H 能够和 Br^- 、 I^- 形成氢键, 抑制卤素离子的迁移。苯环和 Fmoc 基团的共同作用提升了钙钛矿薄膜的疏水性能。在 220 h 长期稳定性测试中, 未封装 PSCs 器件的 PCE 仍能保持初始效率的 71%。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230050> 查看。

参考文献:

- [1] EONG J, KIM M, SEO J, *et al.* Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells. *Nature*, 2021, **592**(7854): 381.
- [2] NIV A, ABRAMS Z R, GHARGHI M, *et al.* Overcoming the bandgap limitation on solar cell materials. *Applied Physics Letters*, 2012, **100**(8): 083901.
- [3] YANG J, TANG W, YUAN R, *et al.* Defect mitigation using d-penicillamine for efficient methylammonium-free perovskite solar cells with high operational stability. *Chemical Science*, 2021, **12**(6): 2050.
- [4] DU X, QIU R, ZOU T, *et al.* Enhanced uniformity and stability of Pb-Sn perovskite solar cells via Me₄NBr passivation. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, **6**(14): 1900413.
- [5] SONG J, QIU Q, SUN X, *et al.* Surface modification of perovskite film by an amino acid derivative for perovskite solar cell. *Organic Electronics*, 2022, **108**: 106598.
- [6] WANG Y X, GAO P Y, FANG X Y, *et al.* Effect of SnO₂ annealing temperature on the performance of perovskite solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(2): 168.
- [7] SONG J, SU X, YAO Q, *et al.* High performance perovskite solar cell based on passivation by a multifunctional amino acid derivative. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, **39**(2): 327.
- [8] LU P, GAO C, SUN X, *et al.* Synthesis of Cs-rich

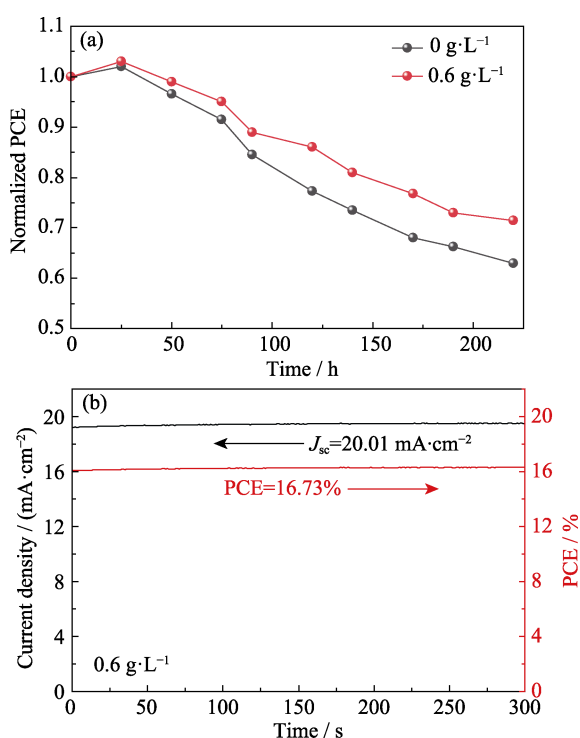


图 6 (a)未添加与添加 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH 的 PSCs 器件的 PCE 稳定性测试结果; (b)添加 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH 的 PSCs 恒压电流曲线

Fig. 6 (a) PCE stability test for PSCs devices without and with $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH; (b) Constant voltage current curves of PSCs with $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH

- CH(NH₂)₂)₂Cs_{1-x}PbI₃ perovskite films using additives with low sublimation temperature. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, **37(4)**: 2009036.
- [9] WANG P, ZHAO J, LIU J, *et al.* Stabilization of organometal halide perovskite films by SnO₂ coating with inactive surface hydroxyl groups on ZnO nanorods. *Journal of Power Sources*, 2017, **339**: 51.
- [10] LI T, WANG S, YANG J, *et al.* Multiple functional groups synergistically improve the performance of inverted planar perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2021, **82**: 105742.
- [11] CAI Y, CUI J, CHEN M, *et al.* Multifunctional enhancement for highly stable and efficient perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(7)**: 2005776.
- [12] LIU W, HU Z, WANG L, *et al.* Passivation of L-3-(4-pyridyl)-alanine on interfacial defects of perovskite solar cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(6)**: 629.
- [13] SONG J, REN Y, GONG S, *et al.* Performance enhancement of crystal silicon solar cell by a CsPbBr₃-Cs₄PbBr₆ perovskite quantum dot@ZnO/ethylene vinyl acetate copolymer downshifting composite film. *Solar RRL*, 2022, **6(11)**: 2200336.
- [14] ZHANG F J, HAN B N, ZENG H B. Perovskite quantum dot photovoltaic and luminescent concentrator cells: current status and challenges. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(2)**: 117.
- [15] WANG W Q, ZHENG H F, LU G H, *et al.* Recent progress on application of nano metal oxides in perovskite solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(9)**: 897.
- [16] Zhang Y H, Li Y. Interface materials for perovskite solar cells. *Rare Metals*, 2021, **40(11)**: 2993.
- [17] SONG J, ZHAO L, HUANG S, *et al.* A p-p(+) homojunction-enhanced hole transfer in inverted planar perovskite solar cells. *ChemSusChem*, 2021, **14(5)**: 1396.
- [18] CHEN Y, YANG Z, WANG S, *et al.* Design of an inorganic mesoporous hole-transporting layer for highly efficient and stable inverted perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2018, **30(52)**: 1805660.
- [19] CAI B, XING Y, YANG Z, *et al.* High performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6(5)**: 1480.
- [20] WU T, CUI D, LIU X, *et al.* Additive engineering toward high-performance tin perovskite solar cells. *Solar RRL*, 2021, **5(5)**: 2100034.
- [21] HWANG I, JEONG I, LEE J, *et al.* Enhancing stability of perovskite solar cells to moisture by the facile hydrophobic passivation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(31)**: 17330.
- [22] ZHANG M, WANG Z H, ZHENG X J, *et al.* Study on the influence mechanism of TiO₂ morphology on the conversion efficiency of MAPbBr₃ solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33(2)**: 245.
- [23] ZHAO L, SUN X, YAO Q, *et al.* Field-effect control in hole transport layer composed of Li:NiO/NiO for highly efficient inverted planar perovskite solar cells. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, **9(2)**: 2101562.
- [24] HEO J H, IM S H. CH₃NH₃PbBr₃-CH₃NH₃PbI₃ perovskite-perovskite tandem solar cells with exceeding 2.2 V open circuit voltage. *Advanced Materials*, 2016, **28(25)**: 5121.
- [25] LIU C, YUAN S, ZZHANG H L, *et al.* Preparation of p-type CuI thin film by copper film iodization and its performance as a hole transport layer in reverse perovskite cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(4)**: 358.
- [26] CUI Q, ZHAO L, SUN X, *et al.* Charge transfer modification of inverted planar perovskite solar cells by NiO_x/Sr:NiO_x bilayer hole transport layer. *Chinese Physics B*, 2022, **31(3)**: 038801.
- [27] GUO X, NIU G, WANG L. Chemical stability issue and its research process of perovskite solar cells with high efficiency. *Acta Chimica Sinica*, 2015, **73(3)**: 211.
- [28] LI C, WANG Y, CHOY W C H. Efficient interconnection in perovskite tandem solar cells. *Small Methods*, 2020, **4(7)**: 2000093.
- [29] CHEN Y, CHEN T, DAI L. Layer-by-layer growth of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x for highly efficient planar heterojunction perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2015, **27(6)**: 1053.
- [30] WAFEE S, LIU B H, LEU C C. Lewis bases: promising additives for enhanced performance of perovskite solar cells. *Materials Today Energy*, 2021, **22**: 100847.
- [31] ZUO L, GU Z, YE T, *et al.* Enhanced photovoltaic performance of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells through interfacial engineering using self-assembling monolayer. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137(7)**: 2674.
- [32] RYU S, NOH J H, JEON N J, *et al.* Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. *Energy and Environmental Sciences*, 2014, **7(8)**: 2614.
- [33] 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.

补充材料:

Fmoc-FF-OH 钝化钙钛矿薄膜及其太阳能电池性能研究

丁统顺¹, 丰平², 孙学文¹, 单沪生¹, 李琪², 宋健¹

(1. 中国矿业大学 材料与物理学院, 徐州 221116; 2. 江苏华恒新能源有限公司, 徐州 221122)

1 实验方法

1.1 实验试剂

所有化学试剂均未经进一步纯化。甲基溴化胺($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$, MABr, 99%)、甲脒氢碘酸盐($\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$, FAI, 99.9%)、溴化铅(PbBr_2 , 99.99%)、碘化铅(PbI_2 , 99.99%)、碘化铯(CsI , 99.99%)、PCBM([6,6]-苯基- C_{61} -丁酸甲酯)购自西安宝莱特光电科技有限公司; FTO 导电玻璃购自 Nippon Sheet 玻璃; Fmoc-FF-OH 购自南京莱昂生物科技(98%); 二甲基亚砜(DMSO, 99.99%)与 N,N -二甲基甲酰胺(DMF, 99.99%)来自上海麦克林生化科技有限公司; 乙酸乙酯(99.8%)、2,9-二甲基-4,7-二苯基邻菲罗啉(BCP)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 测试表征仪器

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8-ADVANCE, Bruker)表征钙钛矿薄膜的物相结构, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 波长 0.154 nm, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 测试速度为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用扫描电子显微镜(SEM, SU8220, Hitach)表征钙钛矿薄膜的形貌, 加速电压为 10 kV。采用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher)研究钙钛矿薄膜组成元素及价态。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Cary 300, Varian)测量处理前后钙钛矿薄膜的光吸收性能。采用荧光光谱仪(PL, FS5, Edinburgh)和时间分辨光致

发光(TRPL, FLS980, Edinburgh)表征添加 Fmoc-FF-OH 前后钙钛矿薄膜的荧光强度和载流子寿命变化。使用电化学工作站(2420 Source Meter, Keithley)测量 PSCs 在模拟太阳光($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, Oriel Sol 3A, Newport)下的 $J-V$ 曲线, 电压范围为 0~1.2 V, 阶跃为 10 mV, 停留时间为 50 ms, 使用 0.05 cm^2 的黑色掩膜版来确定 PSCs 的光活性区域。测试暗态下 PSCs 的电化学阻抗谱(EIS, CHI660E, 上海辰华), 频率范围是 100 kHz~1 Hz, 振幅为 5 mV, 停留时间为 2 s。采用电化学工作站(2420 Source Meter, Keithley)测试仅有空穴传输层的器件的暗态 $I-V$ 曲线, 电压范围区间是 0~3 V, 步长为 10 mV, 停留时间为 10 ms。

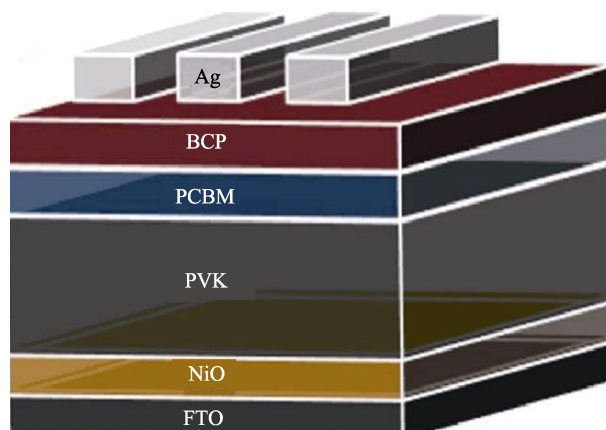


图 S1 钙钛矿太阳能电池器件结构图

Fig. S1 Structure diagram of PSCs device

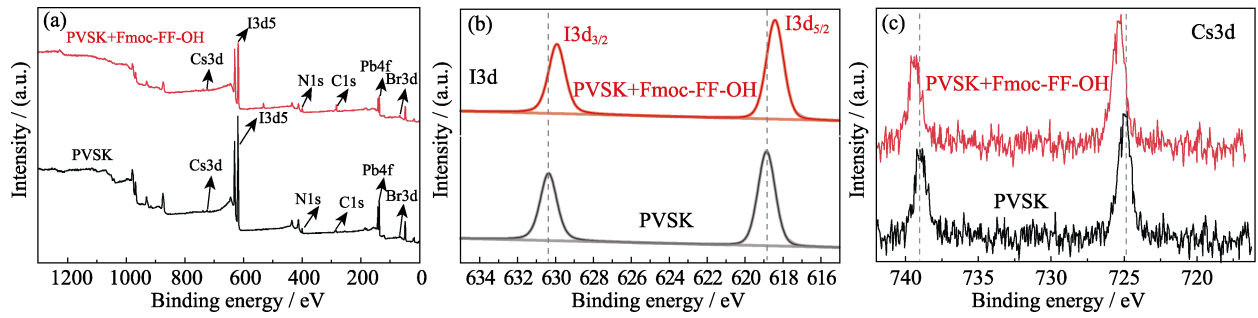


图 S2 (a)未添加和添加 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH 的钙钛矿薄膜 XPS 总谱图和(b) I3d, (c) Cs3d XPS 窄扫描谱图

Fig. S2 (a)Total and (b) I3d, (c) Cs3d XPS spectra of perovskite thin films without and with addition of $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH

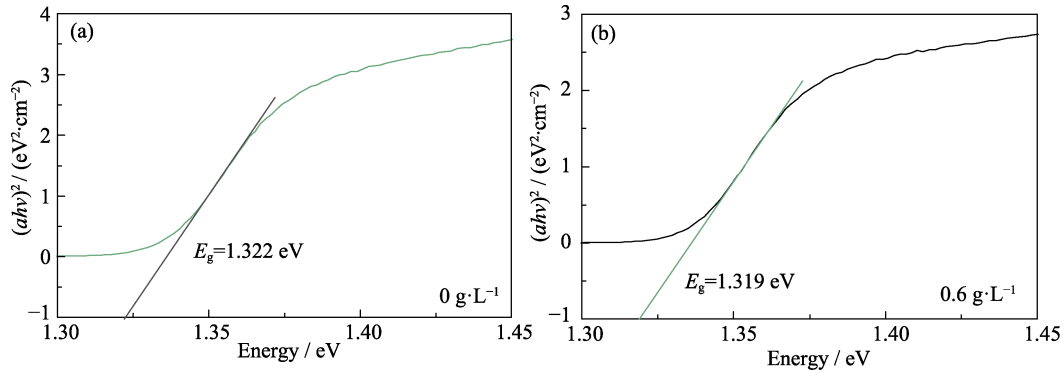


图 S3 (a)未添加和(b)添加 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH 钙钛矿薄膜的 Tauc 图

Fig. S3 Tauc plots perovskite thin films (a) without and (b) with addition of $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH

表 S1 添加不同浓度 Fmoc-FF-OH 的钙钛矿薄膜

TRPL 拟合参数

Table S1 TRPL fitting parameters of perovskite films with addition of different concentrations of Fmoc-FF-OH

Concentration ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	$\tau_{\text{ave}}/\text{ns}$
0	12.03	4	87.97	125	124.47
0.2	11.12	7	88.88	133	132.17
0.4	5.04	10	94.98	231	230.49
0.6	0.12	6	99.88	332	331.99
0.8	3.79	8	96.21	226	225.67

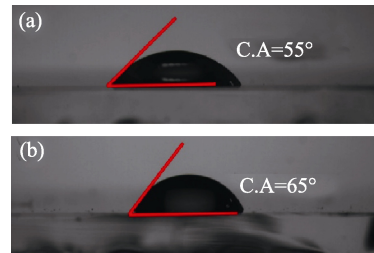


图 S4 (a)未添加和(b)添加 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH 的钙钛矿薄膜的接触角

Fig. S4 Contact Angles of perovskite films (a) without and (b) with $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Fmoc-FF-OH