

有机铵盐表面稳定化CsPbI₂Br全无机钙钛矿

刘晓敏 李亦回 王兴涛 赵一新

Organic ammonium salt surface treatment stabilizing all-inorganic CsPbI₂Br perovskite

Liu Xiao-Min Li Yi-Hui Wang Xing-Tao Zhao Yi-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 158805 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190303

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190303>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨

Factors influencing the stability of perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 038803 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038803>

钙钛矿太阳能电池近期进展

Recent research progress in perovskite solar cells

物理学报. 2016, 65(23): 237902 <https://doi.org/10.7498/aps.65.237902>

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 038802 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038802>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 038405 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038405>

有机阳离子对卤素钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effects of organic cations on performance of halide perovskite solar cell

物理学报. 2018, 67(10): 106701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180236>

专题：钙钛矿光电器件与物理

有机铵盐表面稳定化 CsPbI₂Br 全无机钙钛矿刘晓敏 李亦回 王兴涛 赵一新[†]

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

(2019年3月5日收到; 2019年4月4日收到修改稿)

有机-无机杂化钙钛矿中的有机阳离子组分具有在光照和加热条件下本征的化学不稳定性, 而全无机钙钛矿有望从根本上解决组分稳定性问题. 但是, 全无机钙钛矿在湿度条件下, 极易相变为非光学活性的 δ 相. 本文以 CsPbI₂Br 全无机钙钛矿为对象, 研究不同碳链长度的有机铵盐表面处理对于钙钛矿湿稳定性和器件光电性能的影响. 实验结果表明, 有机铵盐碳链的增长显著改善钙钛矿相稳定性. 其中, 当用碘化丁铵处理时, CsPbI₂Br 全无机钙钛矿表现出最佳的湿稳定性. 随着碘化丁铵的处理浓度的增加, 钙钛矿的湿稳定性进一步改善. 当用适宜浓度的碘化丁铵处理 CsPbI₂Br 薄膜时, 钙钛矿层表层的丁铵阳离子对电荷传输不会有明显阻碍, 可以获得优良的器件效率. 总之, 适宜的有机阳离子层既能提高全无机钙钛矿的湿稳定性, 又能改善其光伏性能.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 湿稳定性, 铵盐**PACS:** 88.40.H-, 73.50.Pz**DOI:** 10.7498/aps.68.20190303

1 引言

有机-无机杂化钙钛矿材料凭借其适宜的带隙、高吸收系数等优异的光电性能^[1-3], 被视为极具前景的光电功能材料. 2009年 Kojima 等^[4]将有机-无机杂化的卤素钙钛矿材料用于太阳能电池, 此后钙钛矿太阳能电池飞速发展^[5-10], 当前其光电转换效率已达 23.7%^[11]. 有机-无机杂化钙钛矿材料具有 ABX₃ (A 为 CH₃CH₃⁺ (MA⁺) 等有机阳离子, B 为金属离子 (Pb²⁺, Sn²⁺), X 为卤素元素 (I⁻, Br⁻, Cl⁻)) 的结构通式^[12]. 因 A 位置为有机阳离子, 在高温、高湿以及光照条件下长时间暴露时, 有机阳离子从材料中释放, 导致钙钛矿降解^[13]. 全无机钙钛矿由于未引入有机阳离子, 克服了温度所导致的热不稳定问题, 因此受到了广泛关注^[14-17]. 在全无机铅卤钙钛矿中, 单卤素材料 CsPbX₃ (X = Br, I) 虽然表现出与有机-无机钙钛

矿类似的载流子迁移率 (carrier mobility)、适合的带隙等良好的光电特性^[18-21]. 但是单卤素全无机钙钛矿也有诸多局限^[22], 例如 CsPbI₃ 尽管拥有窄带隙, 但是制备极其困难; 而 CsPbBr₃ 室温下在空气中很稳定, 但是加热后容易发生相变并且带隙过宽, 不利于光伏应用^[22]. Snaith 研究组发现碘和溴的铯基全无机钙钛矿能满足 Goldschmidt 容忍因子条件^[23], 因此, 可以通过组分控制混合卤素, 制备出高效且稳定的钙钛矿材料. 在 CsPbI_{3-x}Br_x 系列中, CsPbI₂Br 由于具有良好的热稳定性从光电应用领域中脱颖而出^[14,24,25]. 但是, 全无机钙钛矿仍面临着湿度引起的相不稳定问题, 即容易从钙钛矿相 (α 相) 转变为无光电性能的非钙钛矿相 (δ 相), 造成太阳能电池失效^[15,26].

对于有机-无机杂化钙钛矿, 构建二维 (2D)-三维 (3D) 异质结构是提高钙钛矿稳定性的有效手段. 由于全无机钙钛矿铯离子极其稳定, 当用有机盐进行表面处理时, 有机阳离子不会和铯离子发生

[†] 通信作者. E-mail: yixin.zhao@sjtu.edu.cn

离子交换形成 2D 钙钛矿. Wang 等^[27] 通过引入有机阳离子对 CsPbI₃ 全无机钙钛矿进行表面处理, 实现了在 CsPbI₃ 全无机钙钛矿表面构筑单分子层的有机阳离子. 该表面单分子层在提高全无机钙钛矿的热、湿稳定性的同时, 也有效钝化了钙钛矿的表面缺陷, 显著提升了器件效率. Yoo 和 Park^[28] 较为系统地评估了碘化苯烷基铵的碳链长度对于有机-无机杂化钙钛矿电流电压滞回效应的影响, 发现随着烷基碳链长度增加, 对滞回效应的改善更有效. 本文选取 CsPbI₂Br 为研究对象, 采用乙胺碘、丙胺碘、丁胺碘三种有机铵碘盐对钙钛矿薄膜进行表面处理, 探究不同碳链长度铵盐对钙钛矿薄膜结构和湿稳定性的影响. 实验结果表明长碳链铵盐——碘化丁胺 (butylamine iodine, BAI) 可以显著提高钙钛矿的湿稳定性. 在此基础上组装电池, 探究了表面处理对于器件光电性能的影响, 得出处理的最佳浓度为 2—4 mg/mL.

2 实验

2.1 HPbI_{3+x} 的合成

将 PbI₂ 与 HI (57%wt) 按 1 : 1.4 的摩尔比混合, 溶于 N,N-二甲基甲酰胺 (dimethylformamide, DMF) 中, 冰浴搅拌 2 h. 冰浴反应得到的产物在 70 °C 下旋蒸. 溶剂蒸发完全后将所得的固体通过 4 次乙醚离心清洗, 得到无色固体粉末. 将该固体粉末于 50 °C 恒温箱中干燥.

2.2 溶液配制

按化学计量比 2 : 1 : 1 将 CsI, HPbI_{3+x}, PbBr₂ 混合, 溶于 DMF 中, 形成 0.5 mol/L CsPbI₂Br 前驱体溶液.

为确定不同长度碳链对钙钛矿层稳定性的影响, 调控表面处理剂的组分和浓度, 配制以下溶液: 1) 2 mg/mL 碘化乙胺 (ethylammonium iodide, EAI) 乙酸乙酯 (EtOAc) 溶液; 2) 2 mg/mL 碘化丙胺 (propylammonium iodide, PAI) 乙酸乙酯溶液; 3) 2 mg/mL BAI 乙酸乙酯溶液; 4) 4 mg/mL BAI 乙酸乙酯溶液; 5) 8 mg/mL BAI 乙酸乙酯溶液.

2.3 器件组装

将 TiO₂/FTO 基底于 70 °C 加热台上预热, 将 CsPbI₂Br 前驱体溶液在 3000 r/min 转速下旋

转 30 s, 旋涂在基底上, 得到前驱体薄膜, 在 150 °C 下退火 4 min 得到深棕色的钙钛矿薄膜. 将不同碳链的碘盐溶液旋涂与全无机钙钛矿薄膜表面, 其中转速为 3000 r/min, 旋涂时间为 30 s, 所得薄膜在 100 °C 下退火 4 min. 再将空穴传输材料 (0.1 mol/L Spiro-MeOTAD 氯苯溶液, 0.035 mol/L 叔丁基锂 (Li-TISF) 乙腈溶液和 0.12 mol/L 4-叔丁基吡啶 (tBP)) 旋涂于钙钛矿薄膜上层, 其中旋涂条件为: 首先转速为 500 r/min, 旋涂时间为 2 s; 然后转速为 4500 r/min, 旋涂时间为 25 s, 形成空穴传输层. 最后通过热蒸发沉积的方式在空穴传输层上沉积 Ag 金属电极, 其中 Ag 层厚度为 100 nm.

2.4 性能测试

用紫外可见分光光度计测定薄膜吸光性. 用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试所制备的 CsPbI₂Br 薄膜的晶体结构. 用扫描电子显微镜 (scanning electronic microscopy, SEM) 测量 CsPbI₂Br 薄膜的表面形貌. 器件光电性能在 AM 1.5G, 100 mW/cm² 标准太阳光测试仪上测定, 测量条件为 3 A 光源. 电池光电转化效率 (incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE) 由 IPCE 测试仪测量.

3 实验结果与讨论

3.1 铵盐表面处理对薄膜的影响

对新制 CsPbI₂Br 薄膜进行不同碳链的铵盐处理, 通过紫外-可见吸收和 XRD 来考察研究各不同碳链铵盐对钙钛矿薄膜结构的影响. 图 1 (a) 显示, 铵盐处理前后薄膜紫外可见吸收光谱没有发生改变, 均在 670 nm 左右有一吸收边, 是典型 CsPbI₂Br 钙钛矿吸收峰, 说明在该过程中没有发生明显的 I-Br 离子交换. 图 1(b) 表明 EAI, PAI, BAI 处理后的薄膜 XRD 图谱与未处理薄膜一致, 不同碳链的有机阳离子对 CsPbI₂Br 钙钛矿处理时, 并未发生离子交换形成 2D 钙钛矿薄膜, 只是在钙钛矿表面形成了阳离子端基化. 这一现象也与之前的研究结果相符合, 即全无机钙钛矿中 Cs⁺ 阳离子极其稳定, 不易发生离子交换.

为了探究不同铵盐对钙钛矿薄膜湿稳定性的影响, 我们将不同铵盐处理过的全无机钙钛矿薄膜置于温度为 25 °C、相对湿度 (relative humidity,

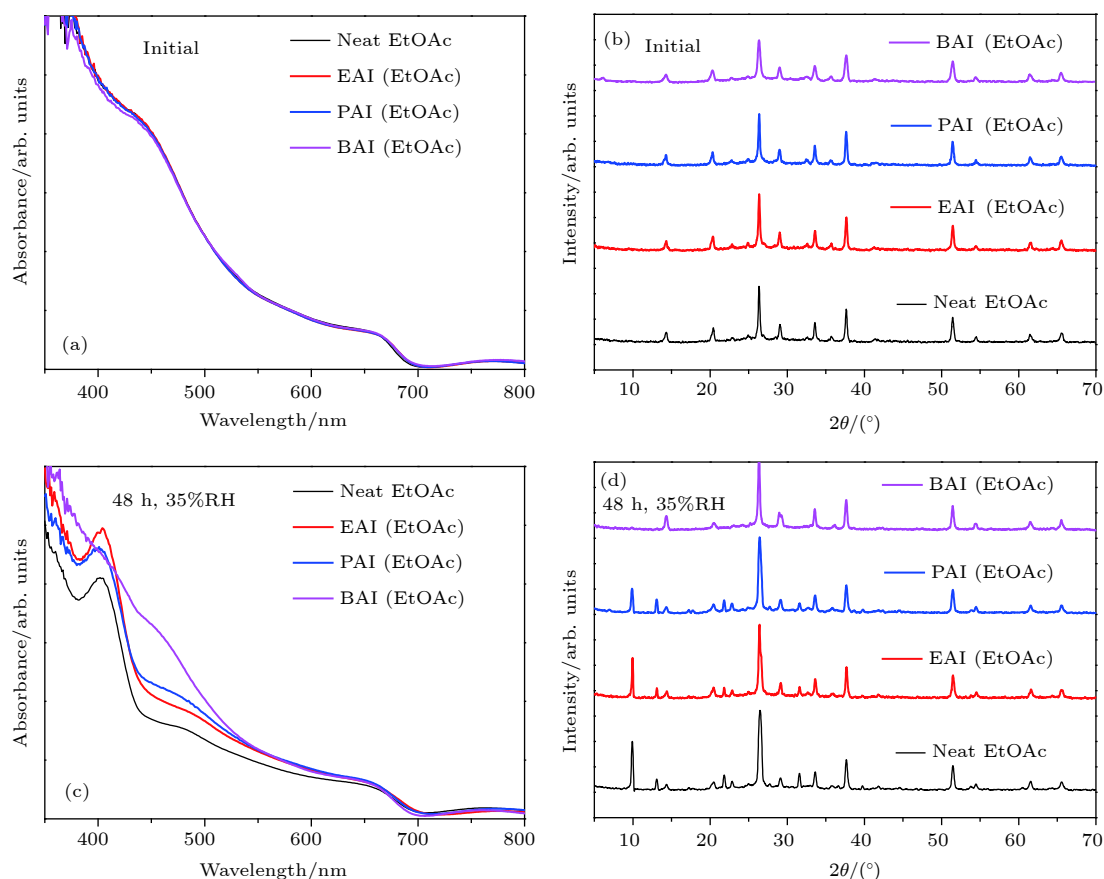


图1 未处理、EAI、PAI和BAI处理后的CsPbI₂Br薄膜 (a) 紫外可见吸收光谱(新制); (b) XRD图谱; (c) 紫外可见吸收光谱(35% RH, 48 h); (d) XRD图谱(35% RH, 48 h)

Fig. 1. (a) UV-vis spectra and (b) XRD patterns of CsPbI₂Br films under EtOAc, EAI, PAI, BAI treatments, respectively. After placed in 35% RH for 48 h, (c) UV-vis spectra and (d) XRD patterns of CsPbI₂Br films under EtOAc, EAI, PAI, BAI treatments, respectively.

RH) 为 35% 的环境 48 h. 通过图 1(c) 紫外可见吸收光谱发现, 未处理、EAI 和 PAI 处理后的 CsPbI₂Br 薄膜均在 450 nm 左右出现 δ 相吸收, 表明薄膜已经发生相变^[25]. 而 BAI 处理的 CsPbI₂Br 薄膜吸收与新制 CsPbI₂Br 薄膜相比无明显变化. 图 1(d) XRD 图谱中显示除 BAI 处理外, 其余各组均在 10° 出现 δ 相衍射峰, 与紫外可见吸收光谱结果一致^[27]. 实验结果表明, 与 EAI, PAI 相比, BAI 处理能够提高全无机钙钛矿薄膜的湿稳定性.

基于以上讨论, 进一步探究 BAI 的浓度对处理后的 CsPbI₂Br 全无机钙钛矿湿稳定性的影响. 因此, 设置 BAI 乙酸乙酯溶液的浓度分别为 0, 2, 4, 8 mg/mL, 进行对比实验, 结果如图 2 所示. 图 2(a) 表明不同浓度 BAI 处理后的 CsPbI₂Br 薄膜的吸收曲线相似, 证明 BAI 处理浓度对 CsPbI₂Br 的带隙无影响. 图 2(b) 显示当薄膜在 35% RH 空气环境下放置 48 h 后, 未处理的 CsPbI₂Br 薄膜在 450 nm 处出现明显的 δ 相吸收

边, 经过 BAI 处理的 CsPbI₂Br 薄膜均无明显变化. 图 2(c) 和图 2(d) 显示 2 mg/mL 和 4 mg/mL BAI 处理的钙钛矿薄膜在分别暴露 56 h 和 64 h 后, 在 450 nm 处出现明显的 δ 相吸收, 而 8 mg/mL BAI 的钙钛矿薄膜则未出现明显的 δ 相特征. 这表明随着 BAI 处理浓度的提高, 钙钛矿表面有机阳离子层增厚使得 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜的湿稳定性逐渐增强. 图 3(b)–(d) 的 XRD 图谱表明, 无 BAI 处理的钙钛矿薄膜在 48 h 时出现 δ 相特征峰 (10°), 而 4 mg/mL 和 8 mg/mL BAI 处理分别在 56 h 和 64 h 出现, XRD 结果与紫外可见吸收光谱图结果一致. 上述实验结果证明有机铵盐 BAI 处理 CsPbI₂Br 钙钛矿时, 钙钛矿表层有机阳离子端基化的量能够显著影响其湿稳定性^[29]. 但是在稳定性实验中, BA 表面端基化的 CsPbI₂Br 在降解过程中 δ 相特征峰强度比未经 BAI 处理的 CsPbI₂Br 降解后的 δ 相峰更强, 表明这些端基化的 BA 对于 CsPbI₂Br 钙钛矿的降解过程有显著影响.

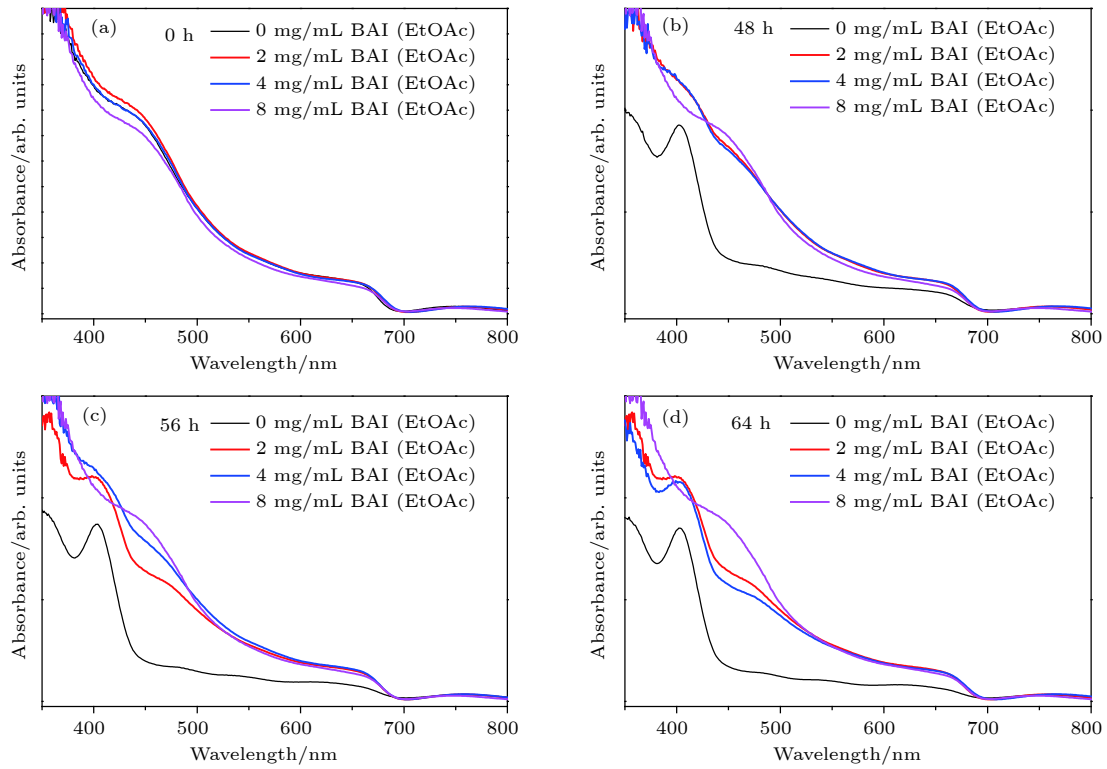


图 2 在 35% RH 空气环境下, 不同浓度 BAI 处理后 CsPbI₂Br 薄膜在不同暴露时间时的紫外可见吸收光谱 (a) 0 h; (b) 48 h; (c) 56 h; (d) 64 h

Fig. 2. UV-visible absorption spectra of CsPbI₂Br films under different BAI treatments exposed to 35% RH environment in air after various exposure time: (a) 0 h; (b) 48 h; (c) 56 h; (d) 64 h.

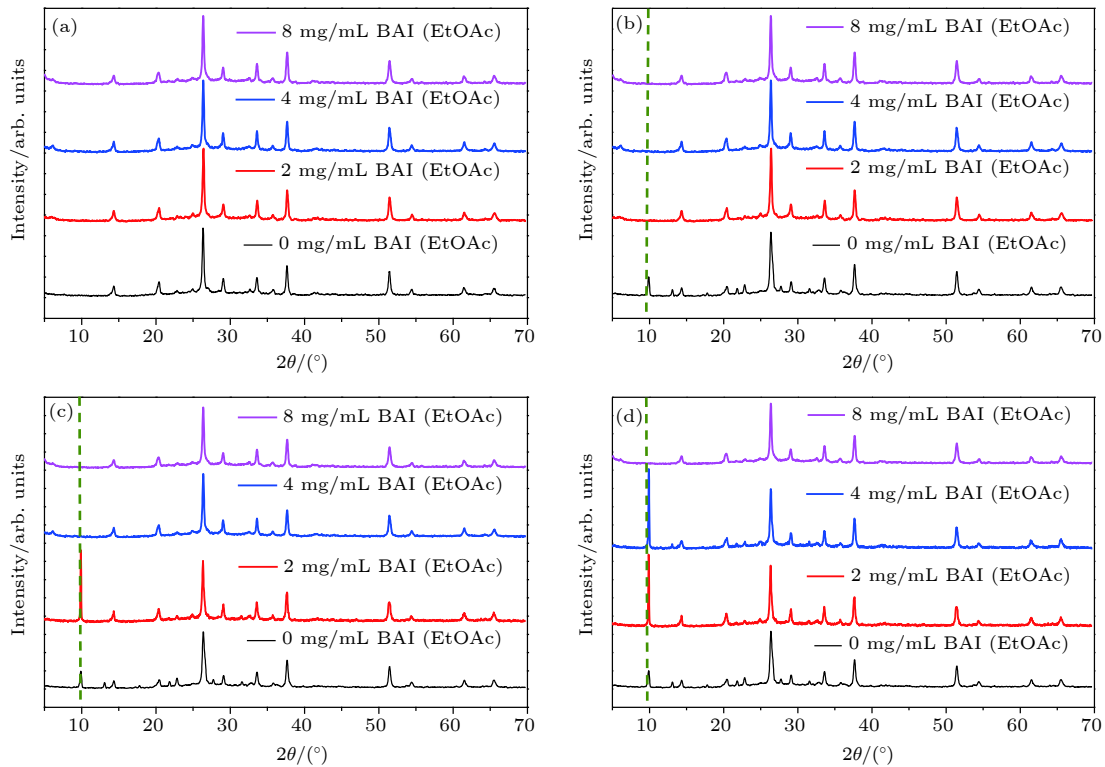


图 3 在 35% RH 空气环境下, 不同浓度 BAI 处理后 CsPbI₂Br 薄膜在不同暴露时间时的 XRD 图谱 (a) 0 h; (b) 48 h; (c) 56 h; (d) 64 h

Fig. 3. XRD patterns of CsPbI₂Br films under different BAI treatments exposed to 35% RH environment in air after various exposure time: (a) 0 h; (b) 48 h; (c) 56 h; (d) 64 h.

使用 SEM 观察不同浓度表面处理后 CsPbI₂Br 薄膜的形貌特征. 如图 4(a) 和图 4(b) 所示, CsPbI₂Br 薄膜致密没有明显孔洞, 但是钙钛矿晶粒大小不均匀, 平均尺寸约为 50 nm, 呈紧密堆积. 不同浓度的 BAI 处理后, CsPbI₂Br 钙钛矿晶粒大小没有明显增加, 但是颗粒大小变得更加均匀, 特别是晶界不再明显. 这显示 BAI 的处理引发了晶体的再生长, 但是晶粒的进一步增长和 BAI 的浓度没有显著相关. 并且 BAI 处理后的 CsPbI₂Br 薄膜的电子显微镜图像出现由于导电性变差引起的变白, 从图 4(c) 和图 4(d) 可以看出, 随着 BAI 浓度增加到 4 mg/mL 和 8 mg/mL, 钙钛矿晶粒大小并没有进一步增加和明显变化. BAI 浓度越高表面泛白现象越严重, 这显示有机阳离子的表面端基化的增加显著改变了钙钛矿表面的电学性质.

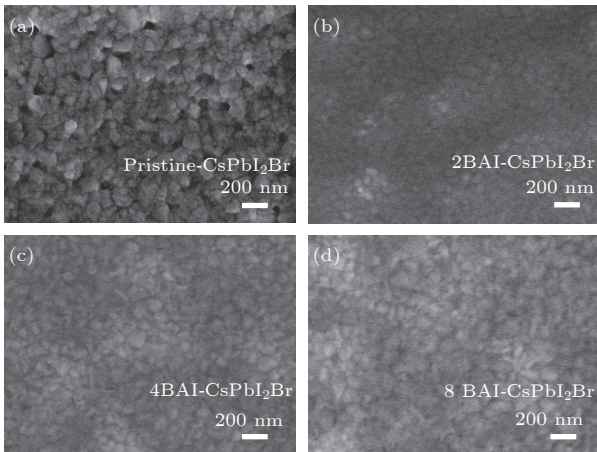


图 4 不同浓度 BAI 处理后 CsPbI₂Br 薄膜的 SEM 图谱 (a) 0 mg/mL; (b) 2 mg/mL; (c) 4 mg/mL; (d) 8 mg/mL
Fig. 4. SEM images of CsPbI₂Br films under the various BAI (EtOAc) treatments: (a) 0 mg/mL; (b) 2 mg/mL; (c) 4 mg/mL; (d) 8 mg/mL.

3.2 器件光电性能测试

按照 FTO/TiO₂/CsPbI₂Br/Spiro-MeOTAD/Ag 典型器件结构组装电池, 对比不同浓度 BAI 处理后的 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池性能. 如表 1

和图 5 所示, 当以较低浓度 BAI (2 mg/mL) 处理 CsPbI₂Br 薄膜时, 各光伏参数变化不大, 说明该条件处理能保持电池的效率. 当 BAI 处理浓度提高到 4 mg/mL 和 8 mg/mL 时, 器件效率明显下降. 这主要是因为 BAI 处理浓度增加后, 钙钛矿表面有机阳离子层增厚会阻碍电荷的传输, 从而使得短路电流显著降低 (表 1, 其中 J_{sc} 为短路电流密度, U_{oc} 为开路电压, FF 为填充因子, PCE 为光电转化效率), 最终降低电池性能.

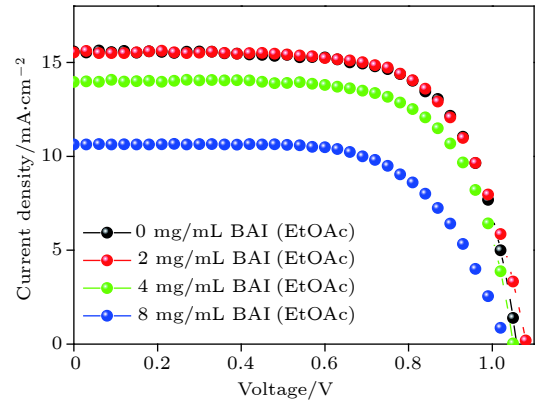


图 5 不同浓度 BAI 处理 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池伏安特性曲线
Fig. 5. Voltage-current characteristics of CsPbI₂Br perovskite solar cells under different BAI treatments.

4 结论

本文探究了不同碳链长度的铵盐 EAI, PAI, BAI 表面处理对全无机钙钛矿薄膜抗湿性能和稳定性的影响. 实验结果表明长碳链铵盐 BAI 可以显著提高钙钛矿的湿稳定性. 其原因可能是由于碳链较短时, 有机铵离子对水汽的表面阻隔效果较差, 随着碳链长度增加, 形成的有机分子层疏水性增加, 从而起到保护钙钛矿相的作用. 基于此, 我们进一步调控表面处理剂 BAI 的浓度, 对比处理后的钙钛矿薄膜的湿稳定性, 发现 BAI 浓度越高对 CsPbI₂Br 湿稳定性的提高越明显. 该现象可能

表 1 不同浓度 BAI 处理后 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池的光伏参数 (取 32 个样品均值)

Table 1. Photovoltaic parameters of CsPbI₂Br perovskite solar cells under different BAI treatments (average of 32 devices).

处理方式	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	U_{oc}/V	FF/%	PCE/%
0 mg/mL BAI	15.7 ± 0.13	1.05 ± 0.015	69 ± 3	11.4 ± 0.6
2 mg/mL BAI	15.8 ± 0.1	1.07 ± 0.01	68 ± 1.8	11.6 ± 0.4
4 mg/mL BAI	14.3 ± 0.1	1.05 ± 0.01	68.5 ± 2.2	10.3 ± 0.37
8 mg/mL BAI	10.7 ± 0.14	1.04 ± 0.013	66 ± 2.7	7.5 ± 0.5

与在 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜表面形成的有机疏水层结构有关. 对比不同浓度 BAI 处理的 CsPbI₂Br 钙钛矿的光伏器件性能表明: 较低 BAI 浓度 (2 mg/mL) 处理后能保持较好的器件性能, 但是随着浓度增加 (4 mg/mL 和 8 mg/mL), 电流出现明显的减小, 导致器件效率的降低. 综合考虑抗湿性和器件效率, 2—4 mg/mL BAI 为表面处理的最佳的浓度, 可以获得稳定性和器件效率的平衡. 该研究表明有机阳离子表面端基化对于无机钙钛矿的材料稳定性和器件性能具有良好的效果, 有望将其用于无机钙钛矿的其他光电应用.

参考文献

- [1] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J **2013** *Science* **342** 341
- [2] Lin Q Q, Armin A, Nagiri R C R, Burn P L, Meredith P **2015** *Nat. Photon.* **9** 106
- [3] Fang Z M, Wang S Z, Yang S F, Ding L M **2018** *Inorg. Chem. Front.* **5** 1690
- [4] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T **2009** *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [5] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G **2011** *Nanoscale* **3** 4088
- [6] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry-Baker R, Yum J H, Moser J E, Graetzel M, Park N G **2012** *Sci. Rep.* **2** 591
- [7] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Gratzel M **2013** *Nature* **499** 316
- [8] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y **2014** *Science* **345** 542
- [9] Yang W S, Park B W, Jung E H, Jeon N J, Kim Y C, Lee D U, Shin S S, Seo J W, Kim E K, Noh J H, Seok S I **2017** *Science* **356** 1376
- [10] Liu M, Johnston M B, Snaith H J **2013** *Nature* **501** 395
- [11] Laboratory NREL <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf> [2019-03-04]
- [12] Zuo C T, Bolink H J, Han H W, Huang J S, Cahen D, Ding L M **2016** *Adv. Sci.* **3** 1500324
- [13] Nenon D P, Christians J A, Wheeler L M, Blackburn J L, Sanehira E M, Dou B J, Olsen M L, Zhu K, Berrya J J, Luther J M **2016** *Energ. Environ. Sci.* **9** 2072
- [14] Sutton R J, Eperon G E, Miranda L, Parrott E S, Kamino B A, Patel J B, Horantner M T, Johnston M B, Haghighirad A A, Moore D T, Snaith H J **2016** *Adv. Energy Mater.* **6** 1502458
- [15] Frolova L A, Anokhin D V, Piryazev A A, Luchkin S Y, Dremova N N, Stevenson K J, Troshin P A **2017** *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 67
- [16] Eames C, Frost J M, Barnes P R F, O'Regan B C, Walsh A, Islam M S **2015** *Nat. Commun.* **6** 7497
- [17] Liang J, Wang C X, Wang Y R, Xu Z R, Lu Z P, Ma Y, Zhu H F, Hu Y, Xiao C C, Yi X, Zhu G Y, Lv H L, Ma L B, Chen T, Tie Z X, Jin Z, Liu J **2016** *J. Am. Chem. Soc.* **138** 15829
- [18] Lau C F J, Deng X F, Ma Q S, Zheng J H, Yum J S, Green M A, Huang S J, Ho-Baillie A W Y **2016** *ACS Energy Lett.* **1** 573
- [19] Niezgoda J S, Foley B J, Chen A Z, Choi J J **2017** *ACS Energy Lett.* **2** 1043
- [20] Li W, Rothmann M U, Liu A, Wang Z Y, Zhang Y P, Pascoe A R, Lu J F, Jiang L C, Chen Y, Huang F Z, Peng Y, Bao Q L, Etheridge J, Bach U, Cheng Y B **2017** *Adv. Energy Mater.* **7** 1700946
- [21] Liu C, Li W Z, Zhang C L, Ma Y P, Fan J D, Mai Y H **2018** *J. Am. Chem. Soc.* **140** 3825
- [22] Moller C K **1958** *Nature* **182** 1436
- [23] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J **2014** *Nat. Photon.* **8** 506
- [24] Beal R E, Slotcavage D J, Leijtens T, Bowring A R, Belisle R A, Nguyen W H, Burkhard G F, Hoke E T, McGehee M D **2016** *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 746
- [25] Mariotti S, Hutter O S, Phillips L J, Yates P J, Kundu B, Durose K **2018** *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 3750
- [26] Marronnier A, Roma G, Boyer-Richard S, Pedesseau L, Jancu J M, Bonnassieux Y, Katan C, Stoumpos C C, Kanatzidis M G, Even J **2018** *ACS Nano* **12** 3477
- [27] Wang Y, Zhang T Y, Kan M, Li Y H, Wang T, Zhao Y X **2018** *Joule* **2** 2065
- [28] Yoo H S, Park N G **2018** *Sol. Energy Mat. Sol. C.* **179** 57
- [29] Li N, Zhu Z L, Chueh C C, Liu H B, Peng B, Petrone A, Li X S, Wang L D, Jen A K Y **2017** *Adv. Energy Mater.* **7** 1601307

SPECIAL TOPIC—Perovskite optoelectronic devices and physics

Organic ammonium salt surface treatment stabilizing all-inorganic CsPbI₂Br perovskiteLiu Xiao-Min Li Yi-Hui Wang Xing-Tao Zhao Yi-Xin[†]*(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)*

(Received 5 March 2019; revised manuscript received 4 April 2019)

Abstract

All-inorganic perovskite cesium lead halides with superior stability, suitable bandgap and high absorption efficient have become a promising candidate for photovoltaic application. In all-inorganic cesium lead halide perovskites, CsPbX₃ (X = Br, I) exhibits excellent photoelectric properties, which are similar to those of organic-inorganic hybrid perovskites. The CsPbI₃ faces a challenge of unideal tolerant factor for perovskite phase while CsPbI_{3-x}Br_x has better tolerant factor. Among them, CsPbI₂Br is one of most popular candidates because of its good thermal stability. Nevertheless, CsPbI₂Br shows instability due to the phase transition caused by moisture and lower efficiency because of defects. For all inorganic perovskite devices, the alkyl chain length of surface treatment agent should be taken into account when using organic cationic passivation method. In this paper, CsPbI₂Br perovskite is treated with different organic ammonium salts to enhance its phase stability. The experimental results show that α -phase CsPbI₂Br is more stable with the increase of the alkyl chain length. Butylamine iodine (BAI) among three kinds of surface treating agents is proved to have the best defect passivation and phase stabilization effect. With the increase of alkyl chain length, the hydrophobicity of the organic molecular layer increases, which plays a crucial role in protecting optically active CsPbI₂Br. Meanwhile, it is found that the stability of perovskite is enhanced with the concentration of the BAI solution increasing. This should be related to the organic cation termination formed on the surface of CsPbI₂Br film. Solar cell devices based on the CsPbI₂Br thin films treated with different concentrations of BAI are assembled and then the effect of organic ion surface treatment on the photoelectric performance of batteries is further explored. The experimental results show that when the concentration of BAI is relatively high (4 mg/mL and 8 mg/mL), the device's photovoltaic performance decreases especially the photocurrent obviously decreases, while the post-treatment process using 2 mg/mL BAI will enhance not only the phase stability but also the photovoltaic parameters after defect passivation. Considering both humidity resistance and device efficiency, this work demonstrates that the CsPbI₂Br thin film with suitable BAI treatment can improve the wet stability of perovskite, and enhance the photovoltaic performance.

Keywords: inorganic perovskite solar cells, moisture stability, alkyl ammonium salt**PACS:** 88.40.H-, 73.50.Pz**DOI:** 10.7498/aps.68.20190303[†] Corresponding author. E-mail: yixin.zhao@sjtu.edu.cn