

2-溴对苯二甲酸钝化的全无机钙钛矿电池的性能

林明月 巨博 李燕 陈雪莲

Performance of 2-bromoterephthalic acid passivated all-inorganic perovskite cells

Lin Ming-Yue Ju Bo Li Yan Chen Xue-Lian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 128803 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202005

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202005>

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

高效平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池的质量管理

Quality management of high-efficiency planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172600>

有机铵盐表面稳定化CsPbI₂Br全无机钙钛矿

Organic ammonium salt surface treatment stabilizing all-inorganic CsPbI₂Br perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158805 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190303>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

基于三元非富勒烯体系的高效有机太阳能电池

Dual non-fullerene acceptors based high efficiency ternary organic solar cells

物理学报. 2020, 69(19): 198801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200624>

扭曲二维结构钝化的钙钛矿太阳能电池

Perovskite solar cells passivated by distorted two-dimensional structure

物理学报. 2019, 68(15): 158802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190306>

钙钛矿/硅叠层太阳能电池中平面a-Si:H/c-Si异质结底电池的钝化优化及性能提高

Passivation optimization and performance improvement of planar a-Si:H/c-Si heterojunction cells in perovskite/silicon tandem solar cells

物理学报. 2019, 68(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181759>

2-溴对苯二甲酸钝化的全无机钙钛矿电池的性能*

林明月 巨博 李燕[†] 陈雪莲[‡]

(西安石油大学材料科学与工程学院, 西安 710065)

(2020年11月27日收到; 2021年1月16日收到修改稿)

基于铯铅碘 (CsPbI_3) 材料的全无机钙钛矿太阳电池是一种廉价且有潜力的光伏器件, 然而该电池的转换效率仍然较低, 研究表明钝化 CsPbI_3 薄膜的表面电子陷阱态可有效提高电池性能. 本文报道了一种新型廉价 2-溴对苯二甲酸钝化材料对 CsPbI_3 钙钛矿太阳电池性能的影响, 研究表明, 随着 2-溴对苯二甲酸浓度的增加, 钙钛矿太阳电池的光电转换效率先增加后减少, 当钝化材料的浓度达到 0.2 mg/mL 时, CsPbI_3 电池获得最优转换效率 13.5%. 通过对 2-溴对苯二甲酸钝化后的钙钛矿薄膜进行相结构和微结构分析, 结果表明钝化并未引起钙钛矿薄膜的物相和微结构的变化, 但表面钝化显著提高了 CsPbI_3 薄膜的荧光发射强度和 $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_3$ 界面的电子传输能力. 本研究有望为钙钛矿太阳电池中应用的钝化材料的低成本开发提供基础依据.

关键词: 全无机钙钛矿太阳电池, 钝化, 高效率, 2-溴对苯二甲酸**PACS:** 88.40.hj, 73.50.Pz**DOI:** 10.7498/aps.70.20202005

1 引言

实现生态和谐和建设绿色地球是人们日渐重视的两大社会问题, 这给传统的能源供给结构带来了挑战. 钙钛矿太阳电池 (perovskite solar cells, PSCs) 是一种新型高效率且低成本的光伏转换装置, 其中有机-无机杂化 PSCs 已获得超过 25% 的效率认证^[1-4], 有望革新现有能源供给结构, 但有机阳离子易挥发、易溶解的特性使得钙钛矿的结构遭到破坏, 器件稳定性降低^[5]. 而全无机 PSCs 因不含有机成分而呈现更优异的热稳定性, 因此受到了广泛关注^[6-9], 但是其转换效率仍然低于 20%, 所以进一步提高其转换效率是该领域的重要研究方向之一.

制备高质量全无机钙钛矿薄膜是提高电池效率的关键. Choi 等^[10] 在 2014 年首次报道了全无机

PSCs, 当时电池的转换效率仅为 0.09%, 之后通过相结构和微结构的探索, Eperon 等^[11] 和 Swarnkar 等^[12] 相继将电池效率提高到 2.9% 和 10.77%. 但 Li 等^[13] 通过第一性原理计算发现高质量 CsPbI_3 的生长窗口很窄, 制备过程中需要严格控制生长工艺, Long 等^[14] 也进一步证实钙钛矿薄膜中空位的形成直接受体系热平衡状态的影响. 此外, 研究还发现通过溶液处理过的 CsPbI_3 薄膜表面上将出现高含量的金属铅簇 (Pb^0), 这可作为电子的陷阱态, 引起钙钛矿/电子传输层界面的电子与缺陷态的严重复合^[15], 这些结果表明仅仅通过生长工艺控制很难实现薄膜的高质量化, 所以在前驱体中加入结晶调控剂成为新的探索. Yang 等^[16] 尝试将氟化钆 (gadolinium fluoride, GdF_3) 加入钙钛矿前驱体中, 作为生长支持剂在生长过程中参与到氧化还原过程, 可以有效提高钙钛矿薄膜的质量. 苯乙胺碘盐 (phenylethylamine iodide, PEAI) 也报道可作

* 陕西省自然科学基金 (批准号: 2019JQ-184, 2019JQ-286) 和西安石油大学基金 (批准号: YCS19212057) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yli@xsyu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: chenxl@xsyu.edu.cn

为结晶动力学调节剂,以增大晶粒尺寸减少缺陷态数量,最高电池效率达到 17.08% [17]. 然而, Wang 等 [18] 基于飞秒二次离子质谱和核磁共振的研究结果证实,前驱体中添加的二甲基碘化铵 (dimethylammonium iodine, DMAI) 仅用于调控 CsPbI₃ 的结晶行为,在成膜后期 DMAI 不会合金化到 CsPbI₃ 的晶格内部,而是出现在晶粒表面,这在一定程度上促进了电荷传递,而使用苯基三甲基氯化铵 (phenyltrimethylammonium chloride, PTACl) 钝化的 CsPbI₃ 基 PSCs 的最高效率达到 19.03%, 显著提升了器件效率. 这些研究结果表明利用长链卤胺盐修饰钙钛矿表面以提高其效率是非常有效的策略.

此后, Sim 等 [19]、Wang 等 [20] 和 Ding 等 [21] 均通过各自的方式证实了 PEAI 和对苯二碘化铵 (p-phenylenediammonium iodide, PPDI) 等修饰钙钛矿表面后可抑制相转变、改变疏水性、填充卤素空位和钝化表面缺陷,从而显著提高 PSCs 的性能. 近期, Ye 等 [22] 证实使用 LiF 绝缘材料抑制电池内部的并联复合可将 PSCs 的开路电压 (open-circuit voltage, V_{oc}) 显著提高到 1.25 V. 除此之外,研究者又指出钝化材料中的卤素离子可以直接作用于钙钛矿材料表面的缺陷态,延长钙钛矿薄膜内的激子寿命,促进界面电荷提取 [23]. 然而目前所报道的钝化材料价格较昂贵,严重限制了 PSCs 的商业化应用.

本研究将使用廉价且化学性质稳定的 2-溴对苯二甲酸 (2-bromoterephthalic acid, C₈H₅O₄Br, BBr) 作为钙钛矿薄膜/空穴传输层界面的钝化材

料,其分子结构式如图 1(b) 所示. 由于 BBr 结构中同时含有苯环官能团和可直接作用于钙钛矿材料表面缺陷态的溴基团,因此我们希望能从 V_{oc} 和短路电流 (short-circuit density, J_{sc}) 两个方面显著提高全无机 PSCs 的输出特性. 本文研究了 BBr 钝化对 PSCs 输出特性的影响,探索了 BBr 钝化对钙钛矿薄膜形貌和光电性能的影响,从 TiO₂/CsPbI₃ 界面的复合行为的阻抗表征上,验证了 BBr 钝化对 CsPbI₃/空穴传输层复合行为的抑制作用,最后分析了全无机 PSCs 性能提升的可能原因.

2 实验部分

2.1 药品与试剂

碘化铅 (lead iodide, PbI₂) 采购于西安宝莱特光电科技有限公司. 碘化铯 (cesium iodide, CsI) 采购于 Aladdin. 二甲胺氢碘酸盐 (dimethylamine hydroiodide, DMAI) 采购于 TCI. 2-溴对苯二甲酸 (2-bromoterephthalic acid, BBr) 和双 (三氟甲烷) 磺酰亚胺锂盐 (bis(trifluoromethane) sulfonamide lithium salt, Li-TFSI) 采购于 J&K. 2, 2', 7, 7'-四 [N, N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9, 9'-螺二芴 (2, 2', 7, 7'-Tetrakis[N, N-di(4-Methoxyphenyl) aMino]-9, 9'-spirobifluorene, Spiro-OMeTAD) 采购于宁波博润新材料科技有限公司. FTO 玻璃基体采购于 NSC. 钛酸四异丙酯 (tetra isopropyl titanate, TTIP) 采购于上海沃凯化学试剂有限公司. 实验中用到的其他溶剂和药品均采购于 Alfa Aesar, Sigma-Aldrich 或国药集团.

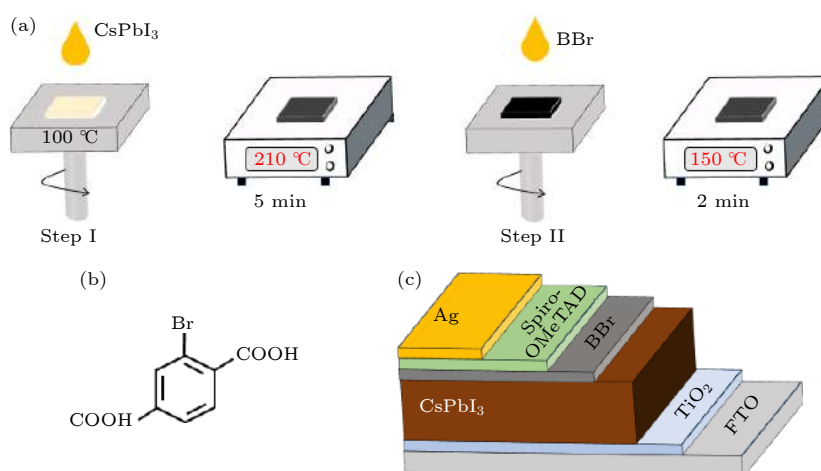


图 1 (a) CsPbI₃ 薄膜的制备过程示意图; (b) BBr 的分子结构式; (c) 本研究所制备的面结 PSC 的结构示意图
Fig. 1. (a) Schematic diagram of the fabrication of CsPbI₃ film; (b) chemical structure of BBr; (c) configuration of the PSC.

2.2 BBr 钝化的钙钛矿薄膜的制备

首先, 将 BBr 粉末溶于异丙醇配置成浓度分别为 0.2, 0.5, 1 和 2 mg/mL 的 BBr 前驱体溶液并在常温下搅拌 24 h. 然后, 将 PbI_2 , CsI 和 DMAI 粉末以 1:1:1.5 的比例溶于 DMF 中配成 0.6 mol/L 的钙钛矿前驱体溶液, 再在 60 °C 加热下搅拌 5 h 制备成 CsPbI_3 前驱体溶液. 之后将 CsPbI_3 前驱体溶液滴加到经过 100 °C 预热后的 FTO 基体, 在 3000 r/min 的速度下旋涂 30 s, 并迅速转移到热板上 210 °C 退火 5 min, 即可得到 CsPbI_3 薄膜. 最后将配制好的 BBr 前驱体溶液滴加到 CsPbI_3 薄膜上, 在 3000 r/min 下旋涂 30 s, 并转移到 150 °C 的热板上退火 2 min, 即可得到 BBr 钝化的 CsPbI_3 薄膜, 制备过程如图 1(a) 所示.

2.3 钙钛矿太阳电池的组装

首先, 分别用去离子水、丙酮和乙醇超声清洗 FTO 基体各 30 min. 然后, 将 TiO_2 前驱体溶液旋涂到 FTO 上 (3000 r/min, 20 s), 随后在马弗炉中 510 °C 烧结 30 min. 接下来, 按照 2.2 节所述沉积上 BBr 钝化的 CsPbI_3 薄膜. 之后, 在其上旋涂空穴传输层 (3000 r/min, 20 s). 最后, 将器件在干燥空气中放置约 24 h, 并沉积上 Ag 电极, PSCs 制备完毕, 其基本结构如图 1(c) 所示.

其中, TiO_2 前驱体溶液配置方法为钛酸四异丙酯溶解于乙醇、乙酰丙酮和弱酸性水溶剂中, 使用前放置陈化 2 天. 空穴传输层前驱体由 72.3 mg Spiro-OMeTAD 粉末、28.8 μL tBP 和 17.5 μL Li-TFSI 储备溶液 (520 mg Li-TFSI 溶解于 1 mL 乙腈) 均匀混合在 1 mL 氯苯中并在室温下搅拌 2 h 得到.

2.4 样品的表征与性能测试

采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8Advance, 德国) 进行晶体结构表征, 入射 X 射线波长为 0.154056 nm ($\text{Cu K}\alpha_1$); 采用扫描电子显微镜 (SEM, Magellan400, 美国) 进行薄膜表面形貌表征; 使用稳态荧光测试系统 (PL, FluoroMax-4, 美国) 进行薄膜内载流子提取与复合表征; 采用紫外分光光度计 (UV-vis, U-3900H, 日本) 测试薄膜的吸收特性. 采用太阳光模拟器及其配套的测试系统 (YSS-150A, 日本) 在 AM1.5G (100 mW/cm²) 条件照射下测试电池的光电特性; 采用电化学工作站 (GIMPS,

德国) 测量 PSCs 的电荷传输复合行为.

3 实验结果

3.1 BBr 钝化对钙钛矿太阳电池光电性能的影响

优异的钝化效果要求钝化材料本身具有可起到钝化作用的特定官能团, 比如 BBr 分子结构中所具有的苯环、对称羧基和溴基团, 其中, 对称羧基和溴基团已被证实具有良好的钝化效果^[21]. 因此在同样的常规溶液法沉积 BBr 钝化层的过程中, 选择改变 BBr 前驱体浓度, 在明确 BBr 的最佳钝化效果的前提下, 确定最佳钝化条件.

当把不同前驱体浓度的 BBr 溶液制备成 BBr 钝化膜后, 对相应的 PSCs 进行光电性能测试, PSCs 的输出特性参数, 包括 V_{oc} , J_{sc} , 填充因子 (fill factor, FF) 和能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE), 如图 2 所示, 可以看出, 与无钝化层的电池相比, 适当浓度钝化层的加入明显提高了电池的 J_{sc} , V_{oc} 和 FF, 使得钝化后的 PSCs 的 PCE 明显增加. 另外也发现, BBr 钝化使得 PSCs 的光伏参数离散分布特点被抑制.

我们在五类 PSCs 中选取了代表性的输出特性曲线, 如图 3 所示, 具体的光伏参数如表 1 所列, 可以看到, 随着 BBr 前驱体浓度从 0 mg/mL 增加到 0.2 mg/mL, PSCs 的 J_{sc} , V_{oc} 和 FF 分别增加了 1%, 1.6%, 1.89%, 当 BBr 前驱体的浓度为 0.2 mg/mL 时, PSCs 的 PCE 达到了 13.5%. 但是, 当继续增加 BBr 前驱体的浓度时, PSCs 的 J_{sc} , V_{oc} 和 FF 都开始明显下降, 当 BBr 前驱体的浓度增加到 2 mg/mL 时, PSCs 的 PCE 较 0.2 mg/mL 时的最优值降低了 21.8%. 从光电性能的测试结果看出, BBr 钝化确实能优化全无机 PSCs 的性能, 相比于其他钝化材料 (如 PEAI^[21], PTABr^[23]), BBr

表 1 代表性光电特性曲线的具体光伏参数
Table 1. Photovoltaic parameters of representative characteristic curves.

电池类型/ (mg·mL ⁻¹)	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
0	0.999	16.85	76.69	12.91
0.2	1.015	17.02	78.14	13.50
0.5	0.924	16.90	75.32	11.77
1.0	0.910	16.78	73.01	11.15
2.0	0.918	16.69	68.89	10.55

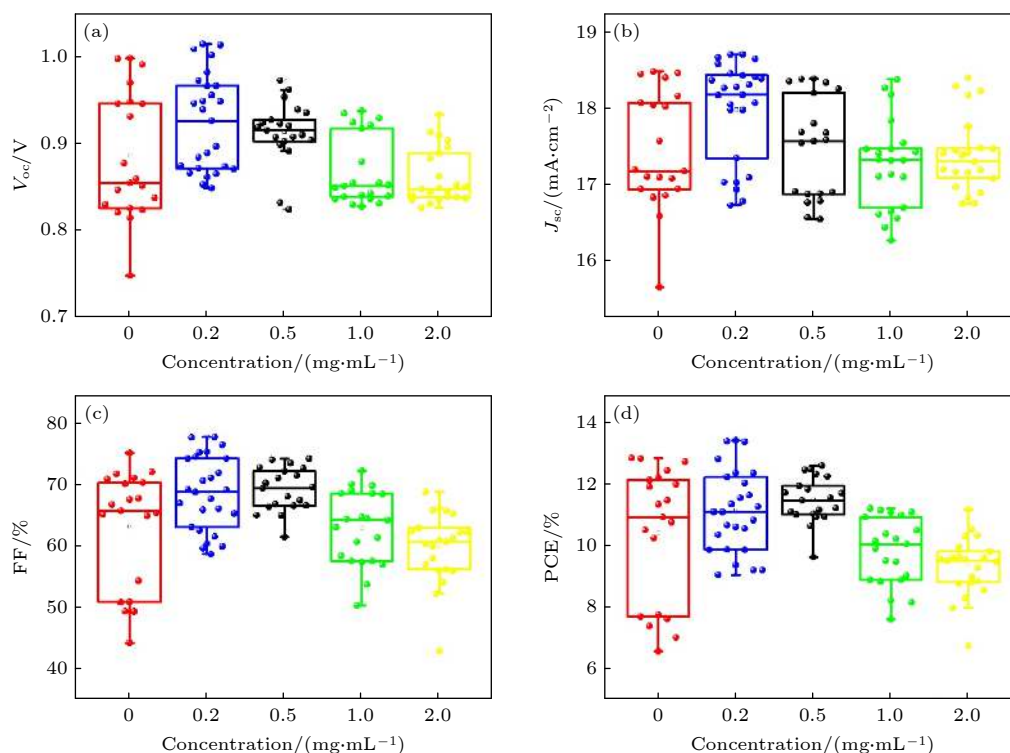


图 2 前驱体浓度不同时所制备的 BBr 钝化层的 PSCs 性能 (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF; (d) PCE

Fig. 2. Performance of the PSCs based on the BBr passivation layer with different precursor concentrations: (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF; (d) PCE.

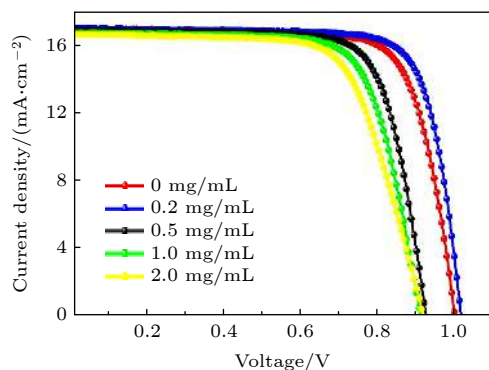


图 3 前驱体浓度不同时所制备的 BBr 钝化层的 PSCs 的代表性光电特性曲线

Fig. 3. Representative photoelectric characteristic curves of PSCs based on the BBr passivation layer with different precursor concentrations.

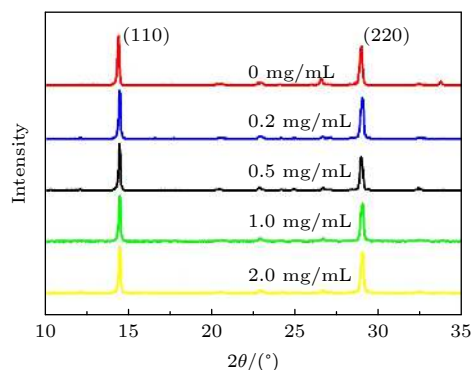


图 4 BBr 钝化后 CsPbI₃ 薄膜的 XRD 图

Fig. 4. XRD patterns of CsPbI₃ film after BBr passivation.

是一种廉价且有效的钝化材料. 然而当 BBr 前驱体浓度过高时, 与已报道的钝化材料一样, 钙钛矿太阳能电池也出现了光电转换效率反而降低的现象.

3.2 BBr 钝化对钙钛矿薄膜成分和微结构的影响

为了探究 BBr 钝化引起 PSCs 输出特性变化

的原因, 首先对 BBr 钝化后 CsPbI₃ 薄膜的相结构和微结构进行了研究, 结果如图 4 和图 5 所示, 从 XRD 图谱可以看出, 所有的 CsPbI₃ 薄膜都在 14.4° 和 28.9° 处出现了相同的典型衍射峰, 分别对应于 CsPbI₃ 钙钛矿的 (110) 和 (220) 晶面, 说明 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜处理前后结构没有发生变化. 从图 5 的 SEM 可以清楚地看到, 所沉积的 BBr 钝化膜并没有引起 CsPbI₃ 微观形貌产生明显变化, 这一点从晶粒尺寸的统计结果也可以得到佐证, 当 BBr 钝化层的前驱体浓度从 0 mg/mL 增加到 2 mg/mL

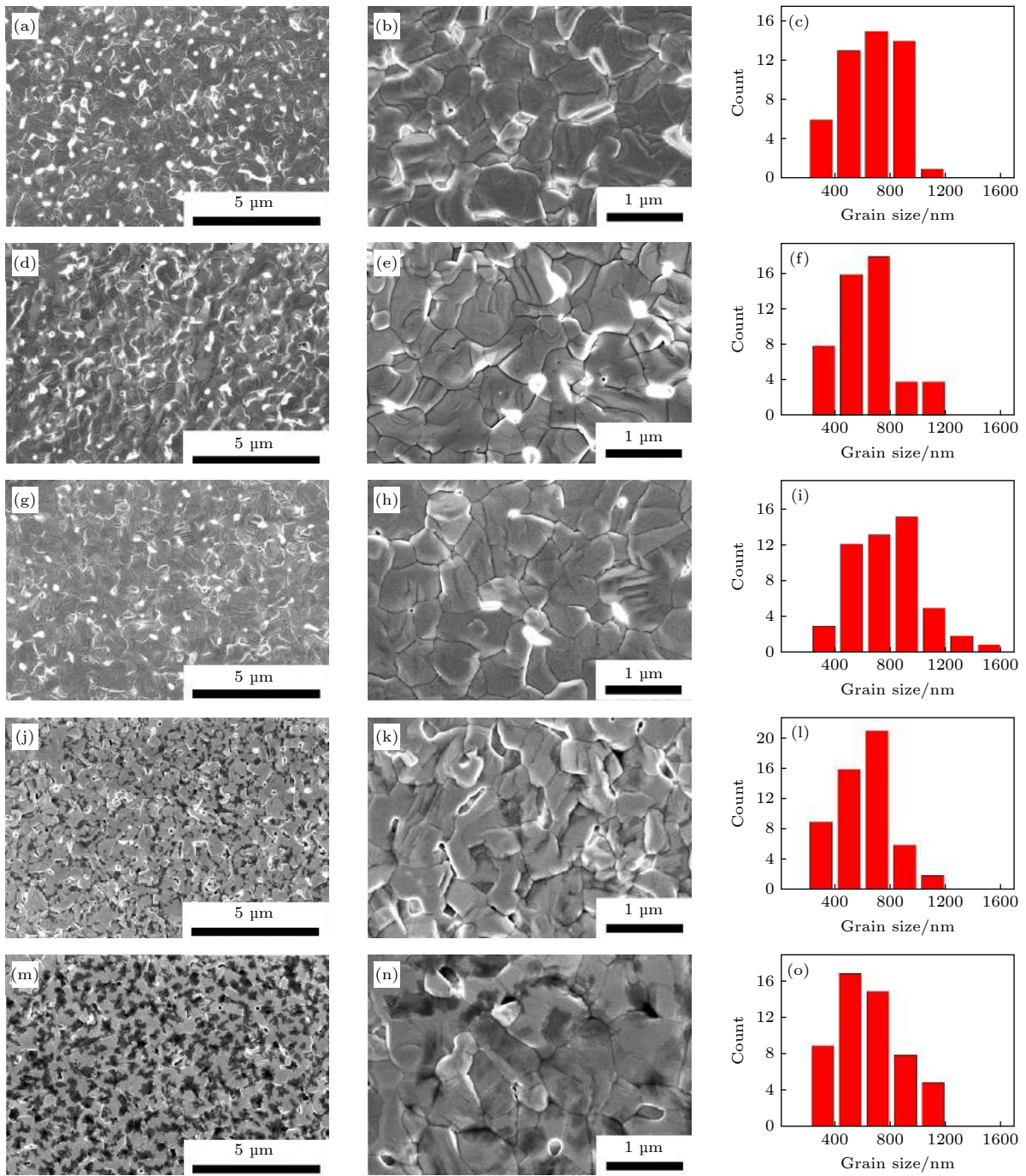


图 5 BBr 钝化后 CsPbI₃ 薄膜的表面形貌表征结果和晶粒尺寸统计结果, 其中前驱体浓度分别为 (a)–(c) 0 mg/mL, (d)–(f) 0.2 mg/mL, (g)–(i) 0.5 mg/mL, (j)–(l) 1.0 mg/mL, (m)–(o) 2.0 mg/mL

Fig. 5. SEM images and grain size of CsPbI₃ films after BBr passivation with different precursor concentrations: (a)–(c) 0 mg/mL; (d)–(f) 0.2 mg/mL; (g)–(i) 0.5 mg/mL; (j)–(l) 1.0 mg/mL; (m)–(o) 2.0 mg/mL.

时, CsPbI₃ 薄膜的晶粒大多为 400–1200 nm. 进一步观察 CsPbI₃ 薄膜的微观形貌发现, 随着 BBr 浓度的增加, CsPbI₃ 薄膜上的黑色衬度越来越多且越来越清晰, 当 BBr 前驱体浓度增加到 2 mg/mL 时尤为突出, 而这些黑色衬度很可能是由于 BBr 钝化层的团聚形成的局部增厚所引起.

3.3 BBr 钝化对钙钛矿薄膜光电性能的影响

进一步探究了不同浓度的 BBr 表面修饰对 CsPbI₃ 薄膜光电性能的影响, 以明确引起 PSCs 输出特性变化的原因. 图 6(a) 和图 6(b) 分别给出了不同浓度的 BBr 钝化后的 CsPbI₃ 薄膜的 UV-vis 和 PL 性能. 从图 6(a) 可以看出, BBr 处理前

后 CsPbI₃ 薄膜紫外-可见吸收光谱没有发生改变, 均在 736 nm 左右出现吸收边, 是 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜的典型吸收峰, 这与 XRD 的测试结果一致. 但从图 6(b) 的 PL 图谱却可看到明显的不同, 即随着 BBr 前驱体浓度的增加, CsPbI₃ 薄膜的 PL 谱呈现先增加后减小的趋势, 在 0.2 mg/mL 达到最大值, 说明该浓度钝化的 CsPbI₃ 薄膜在光照下能产生更多的激子. 同时表征了旋涂上空穴传输层的 CsPbI₃ 薄膜的 PL 谱, 如图 6(c) 所示, 当 BBr 前驱体的浓度为 0.2 mg/mL 时, 空穴传输层对 CsPbI₃ 薄膜上产生的激子有最好的分离能力, 当

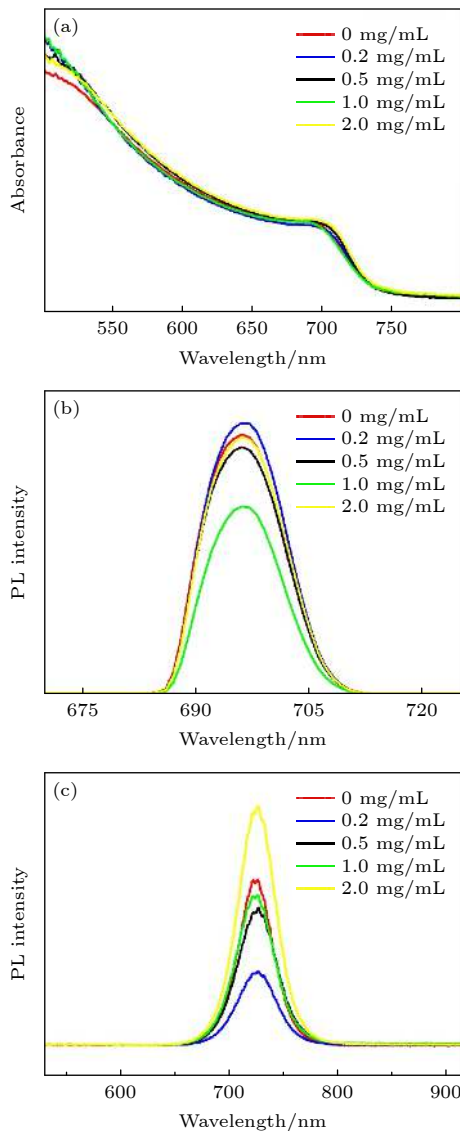


图 6 BBr 钝化后 CsPbI₃ 薄膜的 (a) UV-vis 和 (b) PL 的测试结果; (c) 沉积上空穴传输层后 CsPbI₃ 薄膜的 PL 的测试结果

Fig. 6. (a) UV-vis spectra and (b) PL of the CsPbI₃ film after BBr passivation, and (c) the PL quenching of the CsPbI₃ film after spin-coated by hole transport material.

BBr 前驱体的浓度进一步减少或增加时, 空穴传输层对 CsPbI₃ 薄膜上产生的激子的分离能力相对减弱, 换言之, 一定量的 BBr 钝化一方面抑制了 CsPbI₃ 薄膜内的复合, 另一方面促进了界面电荷转移, 这一测试结果与第一部分电池光电性能的测试结果恰好相符合. 所以 BBr 前驱体浓度为 0.2 mg/mL 时, 钝化引起的 J_{sc} 增加可归因于 BBr 钝化对 CsPbI₃ 薄膜表/界面的缺陷的抑制作用.

3.4 BBr 钝化对 PSCs 的电荷传输复合行为的影响

在最终的 PSCs 电池中, BBr 钝化层是作为其中一个功能层服役, 那么明确其对 TiO₂/CsPbI₃ 界面电子传输复合行为的影响至关重要, 所以选择了传统的电化学手段测试了五种电池电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS), 测试结果见图 7, 在图中中频区最为明显的半圆对应了钝化后 TiO₂/CsPbI₃ 界面的电荷复合电阻 [24], 对比发现, 当 BBr 的前驱体浓度为 0.2 mg/mL 时所制备的 BBr 钝化膜, 使得 PSCs 在该界面处有更大的复合电阻, 通常复合电阻隶属于电池内部的并联电阻, 换言之, 0.2 mg/mL 时所做的 BBr 钝化增加了 PSCs 内部的并联电阻, 而并联电阻的增加使 PSCs 的 V_{oc} 略有增加, 与 PSCs 光伏输出特性的结果一致.

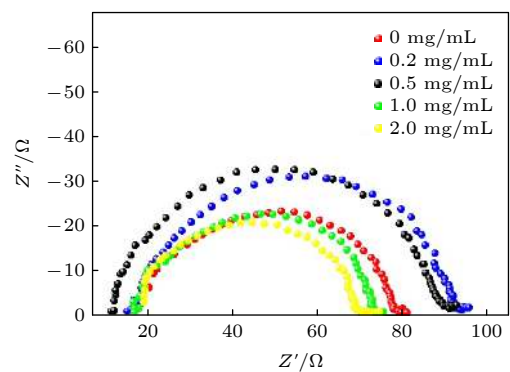


图 7 BBr 钝化后 PSCs 的 EIS 测试结果
Fig. 7. EIS curves of PSCs after BBr passivation.

4 结 论

本文报道了一种新型、廉价的由苯环、羧基和溴基团构成的钝化材料 BBr 对 PSCs 性能的影响, 研究表明 BBr 钝化的最佳条件为 0.2 mg/mL, 此时 CsPbI₃ 电池最优转换效率达到 13.5%, 比未

钝化电池的转换效率提高了 4.5%。进一步研究表明, BBr 钝化并未引起钙钛矿薄膜的物相和微结构的变化。对钙钛矿薄膜和器件光电性能表征的结果表明, PSC 的性能提高的原因在于钝化使得 CsPbI₃ 薄膜的荧光发射强度和 TiO₂/CsPbI₃ 界面的电子传输能力增强, 这说明 CsPbI₃/空穴传输层界面的 BBr 钝化抑制了钙钛矿电池内光生电子传输过程中的缺陷复合。本研究所报道的 BBr 钝化材料是一种廉价易合成的材料, 本研究有望为钙钛矿太阳能电池中应用的钝化材料的低成本开发提供基础依据。

参考文献

- [1] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry B R, Yum J H, Moser J E, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [2] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [3] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [4] 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
- [5] Leijtens T, Eperon G E, Noel N K, Habisreutinger S N, Petrozza A, Snaith H J 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500963
- [6] Li X M, Cao F, Yu D, Chen J, Sun Z, Shen Y L, Zhu Y, Wang L, Wei Y, Wu Y, Zeng H B 2017 *Small* **13** 1603996
- [7] Liang J, Wang C X, Wang Y R, Xu Z R, Lu Z P, M 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
- [8] Pan W C, Wu H D, Luo J J, Deng Z Z, Ge C, Chen C, Jiang X W, Yin W J, Niu G D, Zhu L J, Yin L X, Zhou Y, Xie Q G, Ke X X, Sui M L, Tang J 2017 *Nat. Photonics* **11** 726
- [9] Zhao X G, Yang D W, Sun Y H, Li T S, Zhang L J, Yu L P, Zunger A 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 6718
- [10] Choi H S, Jeong J K, Kim H B, Kim S B, Walker B, Kim G H, Kim J Y 2014 *Nano Energy* **7** 80
- [11] Eperon G E, Paternò G M, Sutton R J, Zampetti A, Haghighirad A A, Cacialli F, Snaith H J 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 19688
- [12] Swarnkar A, Marshall A R, Sanehira E M, Chernomordik B D, Moore D T, Christians J A, Chakrabarti T, Luther J M 2016 *Science* **354** 92
- [13] Li Y F, Zhang C H, Zhang, X X, Huang D, Shen Q, Cheng Y C, Huang W 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 162106
- [14] Long L X, Cao D, Fei J P, Wang J F, Zhou Y, Jiang Z T, Jiao Z W, Shu H B 2019 *Chem. Phys. Lett.* **734** 136719
- [15] Zeng Q S, Zhang X Y, Feng X L, Lu S Y, Chen Z, Yong X, Redfern S A T, Wei H T, Wang H Z, Shen H Z, Zhang W, Zheng W T, Zhang H, Tse J S, Yang B 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705393
- [16] Yang Y Q, Wu J H, Wang X B, Guo Q Y, Liu X P, Sun W H, Wei Y L, Huang Y F, Lan Z, Huang M L, Lin, J M, Chen H W, Wei Z H 2020 *Adv. Mater.* **32** 1904347
- [17] Wu M, Yan K Y, Wang Y, Kang X W 2020 *J. Energy Chem.* **48** 181
- [18] Wang Y, Liu X M, Zhang T Y, Wang X T, Kan M, Shi J L, Zhao Y X 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 16691
- [19] Sim K M, Abhishek S, Angshuman N, Chung D S 2018 *Laser Photonics Rev.* **12** 1700209
- [20] Wang Y, Zhang T Y, Kan M, Li Y H, Wang T, Zhao Y X 2018 *Joule* **2** 2065
- [21] Ding X, Cai M, Liu X, Ding Y, Liu X, Wu Y, Hayat T, Alsaedi A, Dai S 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 37720
- [22] Ye Q F, Zhao Y, Mu S Q, Ma F, You J B 2019 *Adv. Mater.* **31** 1905143
- [23] Wang Y, Zhang T, Kan M, Zhao Y 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 12345
- [24] Li Y, Ding B, Chu Q Q, Yang G J, Wang M, Li C X, Li C J 2017 *Sci. Rep.* **7** 46141

Performance of 2-bromoterephthalic acid passivated all-inorganic perovskite cells^{*}

Lin Ming-Yue Ju Bo Li Yan[†] Chen Xue-Lian[‡]*(School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)*

(Received 27 November 2020; revised manuscript received 16 January 2021)

Abstract

All-inorganic perovskite cesium lead iodine (CsPbI_3) without any volatile organic components has attracted much attention due to its superior stability, high absorption efficiency and suitable band gap. However, the power-conversion efficiencies of CsPbI_3 based perovskite solar cells (PSCs) are substantially low compared with those of the organic-inorganic hybrid lead halide PSCs. The surface passivation of the CsPbI_3 film by long-chain halide salts has been found to be an effective method of improving the performance. In this paper, we report the concentration effect of an inexpensive 2-bromoterephthalic acid (BBr) as passivation material on the performance of CsPbI_3 perovskite solar cells. The experimental results show that the conversion efficiency of perovskite solar cells first increases and then decreases as the concentration of BBr increases from 0 to 2 mg/mL. The best conversion efficiency of CsPbI_3 perovskite solar cells reaches 13.5% at 0.2 mg/mL BBr. The results from X-ray diffraction and scanning electron microscopy suggest that there is no change in the phase or microstructure of the CsPbI_3 perovskite film after surface passivation by BBr. By further analyzing the photoluminescence data of the CsPbI_3 film with and without capping hole transport layer, it can be found that the passivation of BBr with the concentration of 0.2 mg/mL can enhance the fluorescence excitation intensity of the CsPbI_3 film and accelerate the exciton separation at the interface between CsPbI_3 film and hole transport layer. Based on the electrochemical impedance spectroscopy data, we find that the electron transport ability at the interface between TiO_2 and CsPbI_3 can be significantly improved after surface passivation, which is induced by the acceleration of the exciton separation at the interface between CsPbI_3 film and hole transport layer. The decrease of the PSCs performance when the concentration of the BBr precursor increases from 0.5 mg/mL to 2 mg/mL can be attributed to the local agglomeration of the BBr material, resulting in the block of charge transportation. This research is expected to provide basic support for the low-cost development of the passivation materials for perovskite solar cells.

Keywords: inorganic perovskite solar cells, passivation, high efficiency, 2-bromoterephthalic acid**PACS:** 88.40.hj, 73.50.Pz**DOI:** 10.7498/aps.70.20202005

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant Nos. 2019JQ-184, 2019JQ-286) and the Xi'an Shiyou University Foundation, China (Grant No. YCS19212057).

[†] Corresponding author. E-mail: yli@xsyu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: chenxl@xsyu.edu.cn