

2016-08-29

Cathode Buffer Layer for Improving Photovoltaic Performance of Planar p-i-n Perovskite Solar Cells

Xiao-dong LIU

Yong-fang LI

Laboratory of Advanced Optoelectronic Materials, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China; Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China);, liyf@iccas.ac.cn

Recommended Citation

Xiao-dong LIU, Yong-fang LI. Cathode Buffer Layer for Improving Photovoltaic Performance of Planar p-i-n Perovskite Solar Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016, 22(4): 315-331.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160148

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss4/2>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160148

Artical ID:1006-3471(2016)04-0315-17

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(4): 315-331

Http://electrochem.xmu.edu.cn

阴极界面修饰层改善平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池的光伏性能

刘晓东¹, 李永舫^{1,2*}

(1. 苏州大学材料与化学化工学部, 先进光电材料重点实验室, 苏州 215123;

2. 中国科学院化学研究所有机固体实验室, 北京 100190)

摘要: 有机/无机杂化金属卤化物钙钛矿半导体材料结合了有机材料良好的溶液可加工性以及无机材料优越的光电特性, 近几年受到了热捧, 成为太阳能电池领域一颗耀眼的明星. 伴随着钙钛矿薄膜结晶过程和形貌的优化、器件结构的改进以及电极界面材料的开发, 这类有机/无机杂化金属卤化物钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从最初的 3.8% 迅速提高到目前最高的 22.1%. 其中界面工程在提升器件性能上发挥着极其重要的作用. 本文总结了平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池中阴极界面修饰层(CBL)的研究进展. CBL 从材料上讲可分为无机金属氧化物、金属或金属盐以及有机材料, 从构成上讲可分为单层 CBL、双层 CBLs 以及共混型 CBL. 本文对这些类型的 CBL 分别给予详细的介绍. 最后, 我们归纳出 CBL 在改善器件效率和稳定性上所起的作用以及理想 CBL 所应满足的要求, 希望能为以后阴极界面修饰材料的设计提供一定的借鉴.

关键词: 平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池; 阴极界面修饰层; 效率和稳定性; 有机/无机杂化金属卤化物钙钛矿半导体材料

中图分类号: O646

文献标识码: A

随着煤、石油、天然气等常规化石燃料的日益枯竭, 寻求可再生能源已经显得尤为紧迫. 太阳能作为一种取之不尽、用之不竭的绿色能源自然而然成为人们关注的焦点. 目前, 占据市场主要份额的是晶体硅太阳能电池. 相比之下, 有机太阳能电池由于具有成本低、重量轻、可采用卷对卷(Roll-to-roll)印刷技术制备柔性大面积器件等潜在优势引起了人们的广泛关注. 然而, 受限于有机半导体材料较窄的吸收光谱范围以及较低的载流子迁移率, 有机太阳能电池的效率与硅基太阳能电池相比还有差距, 目前只能达到 10%~12%^[1-3]. 于是, 人们期盼着有一种材料, 同时具备宽吸收光谱范围、高摩尔消光系数以及高载流子迁移率的优点. 幸运的是有机/无机杂化钙钛矿类材料(如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 以下简称钙钛矿)被发现完全符合这些要求. 这类有机/无机杂化钙钛矿材料结合了无机材料优越的光物理特性以及有机材料良好的溶液可加工性, 近几年受到广泛关注, 成为太阳能电

池领域一颗耀眼的明星. 随着钙钛矿薄膜形貌的不断优化^[4-10]、器件结构的不断改进^[11-13]以及界面材料的不断开发^[14-17], 这类钙钛矿太阳能电池已实现了最高 22.1% 的功率转换效率(PCE, 或称为能量转换效率)^[18], 接近于已经商业化的单晶硅太阳能电池的效率. 如此高的 PCE 让人们看到了钙钛矿太阳能电池走向应用的希望, 这对于实现简单、高效且廉价的太阳能电池有着极其重要的意义.

1 钙钛矿太阳能电池的背景介绍

1.1 钙钛矿材料的晶体结构及物理性质

一般而言, 具有钛酸钙(CaTiO_3)晶型结构的任何化合物都被称为钙钛矿型晶体, 其分子式可以用简单的 ABX_3 来表示^[4, 19]. 具体到太阳能电池领域的钙钛矿材料通常是指有机/无机杂化金属卤化物钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 其分子结构中的 A、B 和 X 分别代表有机阳离子(CH_3NH_3^+)、二价金属阳离子(Pb^{2+} 或 Sn^{2+})以及卤素阴离子(Cl^- , I^- , Br^-)^[11]. 相比于有机半导体材料, 有机金属卤化物钙钛矿材

收稿日期: 2016-06-30, 修订日期: 2016-07-21 * 通讯作者, Tel: (86-10)61943915, E-mail: liyf@iccas.ac.cn

国家自然科学基金项目(No. 91333204, No. 91433117)资助

料因其独特的结构特征(包含无机成分)呈现出优越的光学、电学和磁学性质,包括:1)宽的吸收光谱范围以及高的吸收系数.以经典的甲胺碘铅($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)为例, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为直接带隙半导体,禁带宽度为 1.55 eV,对应的吸收边约为 800 nm. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在整个可见光区都有很好的吸收,在 $\lambda = 360$ nm 的波长处吸收系数高达 $4.3 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ [20].基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 活性层的钙钛矿太阳能电池的短路电流密度(J_{sc})理论值在 $24 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右[21],PCE 的理论极限约为 31%,接近于 Shockley-Queisser 理论极限值(33%) [22]. 2)双极性载流子传输,高的载流子迁移率以及长的载流子扩散距离.在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中光生电子和空穴的有效质量小且相近,分别为 $m_e^* = 0.23 m_0$ 以及 $m_h^* = 0.29 m_0$ (m_0 为电子的静止质量),因此, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 呈现很好的双极性电荷迁移率,其电子和空穴迁移率分别可以达到 7.5 和 $12.5 - 66 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [23]. 电子和空穴扩散长度也远远高于有机半导体材料(约 10 nm),分别为 130 和 90 nm[24]. 对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 而言,其电子和空穴扩散长度甚至可以达到微米量级,分别为 1069 ± 204 和 $1213 \pm 243 \text{ nm}$ [25]. 3)大的静态介电常数以及低的激子结合能. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的静态介电常数高达 ~ 70 ,导致激子结合能很小,约为 $1.7 \sim 2.1 \text{ meV}$ [26]. 这意味着 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 受光激发产生的激子为 Wannier 激子,在室温下 ($k_B T \approx 26 \text{ meV}$) 很容易通过热激发分离成自由的电子和空穴.相比之下,有机半导体材料的相对介电常数(典型值为 $3 \sim 4$)较小,激子结合能通常高于 250 meV ,因此,有机材料受光激发所产生的激子为 Frenkel 激子,其在室温下很难分离成自由的电子和空穴,需要借助于 p - n 异质结才能实现有效的激子解离.

正是由于有机金属卤化物钙钛矿材料具备这些优异的特征,使得钙钛矿太阳能电池呈现出卓越的光伏性能.

1.2 钙钛矿太阳能电池的器件结构

钙钛矿太阳能电池最初由染料敏化太阳能电池演化而来,因此,钙钛矿太阳能电池的器件结构刚开始类似于染料敏化太阳能电池的器件结构.2009年,Miyasaka 课题组首次采用有机卤化铅钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 作为敏化剂,介孔 TiO_2 作为光电极,制备了含液态电解质的钙钛矿敏化太阳能电池(如图 1A 所示),实现了最高

3.81%的PCE[27].2011年,Park 课题组通过优化钙钛矿薄膜的制备工艺(包括前驱体溶液的浓度和薄膜的退火温度)以及纳米晶 TiO_2 薄膜的厚度和表面性质,将含液态电解质的钙钛矿敏化太阳能电池的效率进一步提升到 6.54%[28].由于钙钛矿吸收层易溶于极性的液态电解质中(或在电解质中易分解),使得含液态电解质的钙钛矿太阳能电池表现出极差的稳定性,短短几分钟内便迅速衰减[27,28].为了解决这一难题,2012年,Park 课题组与 Grätzel 课题组合作采用掺杂的 spiro-MeOTAD 作为固态空穴传输材料来代替液态电解质,制备了结构为 FTO/compact TiO_2 (c- TiO_2)/mesoporous TiO_2 (mp- TiO_2)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /spiro-MeOTAD/Au 的全固态钙钛矿太阳能电池(图 1B,其中 c- TiO_2 和 mp- TiO_2 分别为致密和介孔 TiO_2 层),获得了 9.7%的 PCE[29].除了效率的提升外,更为重要的是全固态钙钛矿太阳能电池的稳定性相比于含液态电解质的钙钛矿太阳能电池有了很大的改善.同年,Snaith 课题组和 Miyasaka 课题组合作提出了“介观超结构”(Meso-superstructure)钙钛矿太阳能电池的概念,即采用绝缘的介孔 Al_2O_3 作为骨架层,代替 n 型介孔 TiO_2 [30](图 1D).由于 Al_2O_3 的电绝缘特性,避免了负极/活性层界面上载流子复合所造成的能量损失,使得基于 Al_2O_3 介孔层的钙钛矿太阳能电池的开路电压 (V_{oc}) 达到 1.13 V,相应的 PCE 提高到 10.9%.进入 2013 年,随着钙钛矿制备方法的改进(例如“两步沉积法”、溶剂工程等)[10,31-33]、钙钛矿组分的调节[34-35]以及空穴传输材料的优化[36],介观结构钙钛矿太阳能电池(图 1C)的效率已经稳步提升到 15%以上,最高可达 20.1%[35].

然而,常用的有机空穴传输材料 spiro-MeOTAD 价格昂贵,阻碍了介观结构钙钛矿太阳能电池的商业化应用.为此,无空穴传输材料型介观钙钛矿太阳能电池逐渐发展起来,成为解决这一难题最直接的方式[37].早在 2012 年,Etgar 等报道了这种类型的钙钛矿太阳能电池,并经过不断优化,将其功率转换效率提升到 10%以上[38-40].2014 年,Han 课题组采用介孔 TiO_2 和 ZrO_2 双层作为骨架层,混合阳离子型钙钛矿材料 $(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ 作为光吸收层,廉价的碳作为对电极制备全印刷的无空穴传输材料型介观钙钛矿太阳能电池,公证的器件效率达到 12.84%[41].除了高效率外,这种器件还具有优越的空气稳定性,在外界大气环境中经

过 1008 小时的太阳光照射后,器件效率基本不发生变化. 介观结构钙钛矿太阳能电池的另一问题是介孔金属氧化物的形成需要经历高温烧结的过程,这阻碍了钙钛矿在柔性器件中的潜在应用. 解决这一问题最直接的方式就是去掉介孔层,只保留致密层,这种结构被称为平面异质结结构(图 1E).

平面异质结结构类似于聚合物太阳能电池的器件结构(“三明治”结构),即钙钛矿层夹于负极的 n 型电子传输层(ETL)和正极的 p 型空穴传输层(HTL)之间. 根据 $p-i-n$ 异质结的沉积顺序,平面异质结结构可以分为两种:透明导电衬底/ETL (n)/钙钛矿 (i)/HTL (p)/金属正极 ($n-i-p$ 型结构,图 1E)以及透明导电衬底/HTL (p)/钙钛矿 (i)/ETL (n)/金属负极 ($p-i-n$ 型结构,图 1F). 2013 年, Snaith 课题组采用双源共蒸的方法(也称气相沉积法)在 TiO_2 致密层上直接沉积钙钛矿层,制备了第一个平面 $n-i-p$ 型钙钛矿太阳能电池,获得了 15.4% 的 PCE^[42]. 2014 年, Yang 课题组通过 PEIE 修饰 ITO, 并采用钇掺杂的 TiO_2 (Y-TiO_2) 作为电子传输层,同时控制钙钛矿薄膜的生长条件 ($30 \pm 5\%$ 的相对湿度),将平面 $n-i-p$ 型钙钛矿太阳能电池的 PCE 进一步提升到 19.3%^[51]. 尽管实现了高效率,但平面 $n-i-p$ 型钙钛矿太阳能电池通常呈现严重的迟滞行为,导致输出的器件光伏性能存在不确定性. 关于钙

钛矿太阳能电池迟滞现象的起源仍处于争论之中,目前主要的解释有以下三种:1)钙钛矿内部离子的迁移^[43-45];2)钙钛矿表面和晶界处的陷阱态^[45-48];3)钙钛矿材料的铁电性^[45, 49].

相比之下,采用富勒烯衍生物作为 ETL 的平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池却很少观察到迟滞现象,这要归因于富勒烯衍生物对钙钛矿陷阱态的钝化作用^[46-48]. 2015 年, Huang 课题组采用疏水性的聚合物材料代替亲水性的 PEDOT:PSS 作为 HTL, 制备出大结晶颗粒 ($> 800 \text{ nm}$) 的钙钛矿薄膜,实现了 18.3% 的 PCE 且没有光电流迟滞^[50],这是目前平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池高效率之一. 同年, Grätzel 课题组通过在 PbI_2/DMF 中加入少量的水制备高质量的 PbI_2 薄膜,随后采用“两步法”制备平整、致密的钙钛矿层,从而获得了 18% 的 PCE^[51]. 不过,总体而言,平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池的效率普遍低于 $n-i-p$ 型. 除了平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池外, $p-i-n$ 型介观结构钙钛矿太阳能电池(如采用 p 型介孔 NiO 作为空穴传输层或介孔 Al_2O_3 作为骨架层)同样得到了快速的发展^[52-54]. 2015 年, Han 课题组制备了器件结构为 $\text{FTO}/\text{c-NiO}/\text{mp-Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}/\text{BCP}/\text{Ag}$ (其中 c-NiO 和 $\text{mp-Al}_2\text{O}_3$ 分别为致密 NiO 层和介孔 Al_2O_3 骨架层)的 $p-i-n$ 型介观钙钛矿太阳能电池,获

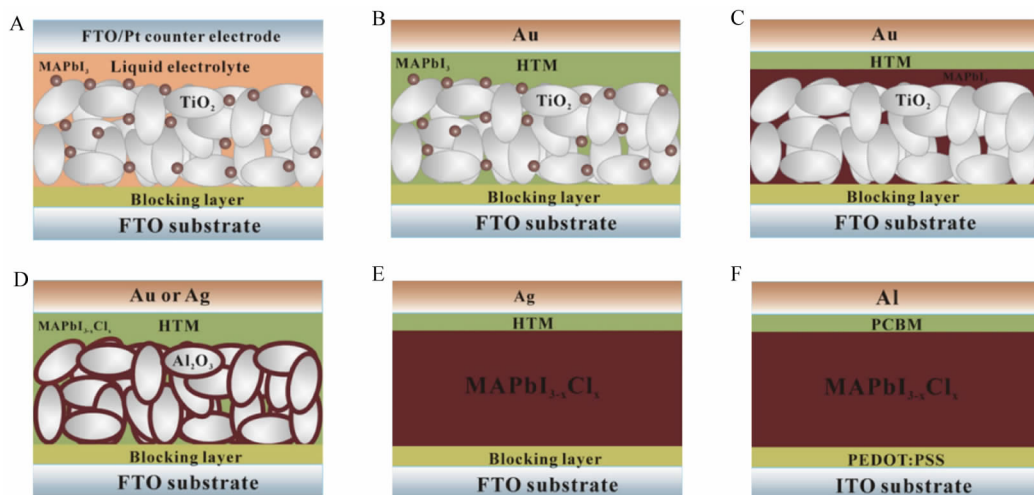


图 1 钙钛矿太阳能电池不同的器件结构: A. 含液态电解质的钙钛矿敏化太阳能电池; B. 全固态钙钛矿敏化太阳能电池; C. 介观结构钙钛矿太阳能电池; D. 介观超结构钙钛矿太阳能电池; E. 平面 $n-i-p$ 型钙钛矿太阳能电池; F. 平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池^[19]

Fig. 1 Different structures of perovskite solar cells (pero-SCs): A. Liquid-state perovskite-sensitized solar cell; B. All-solid-state perovskite-sensitized solar cell; C. Mesoscopic pero-SC; D. Meso-superstructured pero-SC; E. Planar $n-i-p$ pero-SC; F. Planar $p-i-n$ pero-SC^[19]

得了 13.5% 的功率转换效率^[54]. 介孔 Al₂O₃ 层的引入有效降低了界面复合损失和光吸收损失, 使得器件性能显著提升. 目前, 钙钛矿太阳能电池的效率已经达到了应用的要求. 但钙钛矿太阳能电池的稳定性问题是其将来能否实现实际应用的关键^[19, 55].

平面异质结钙钛矿太阳能电池由于可以采用低温、溶液加工的方法制备, 近几年受到了广泛的关注. 为了确保电子被阴极有效地收集, 通常在 ETL 和金属电极之间 (*p-i-n* 型结构) 或者在 ETL 和钙钛矿层之间 (*n-i-p* 型结构) 引入阴极界面修饰层 (CBL). 除了对器件效率的提升外, CBL 的引入还可以很大程度上改善器件的稳定性. 下面我们对平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池中阴极界面修饰材料的最新进展进行总结, 同时归纳出 CBL 对于提升器件性能所起的作用以及理想 CBL 所应满足的要求.

2 平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池中阴极界面修饰层的最新研究进展

富勒烯及其衍生物, 如 C₆₀、PCBM 等, 是平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池中普遍采用的电子传输

材料 (图 1F)^[20, 56, 57]. 这主要归因于富勒烯类材料较高的电子迁移率以及所用溶剂与钙钛矿前驱液溶剂正交等优点. 此外, 富勒烯衍生物还起到钝化钙钛矿表面和晶界处陷阱态的作用, 从而有效抑制了光电流迟滞的发生^[46, 47]. 不过, 富勒烯衍生物的最低未占据分子轨道 (LUMO) 能级与金属电极的费米能级不完全匹配, 导致在 ETL/电极界面处存在能量势垒. 另外, 富勒烯衍生物在外界大气环境中容易吸收水或氧气而发生衰减^[58]. 为了降低能量势垒并保护富勒烯衍生物和钙钛矿层免受水氧的侵害, 需要在 ETL 和金属电极间插入 CBL. 由于平面异质结结构类似于聚合物太阳能电池的器件结构, 许多在聚合物太阳能电池中广泛使用的阴极界面修饰材料被成功移植到平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池中.

按照材料的性质, CBL 可分为无机金属氧化物、金属或金属盐以及有机材料三种. 此外, 为了更有效地促进电子传输并保护富勒烯类 ETL, 双层 CBLs 和共混型 CBL 被进一步采用来代替单层 CBL. 接下来, 我们将对不同类型的 CBL 进行详细

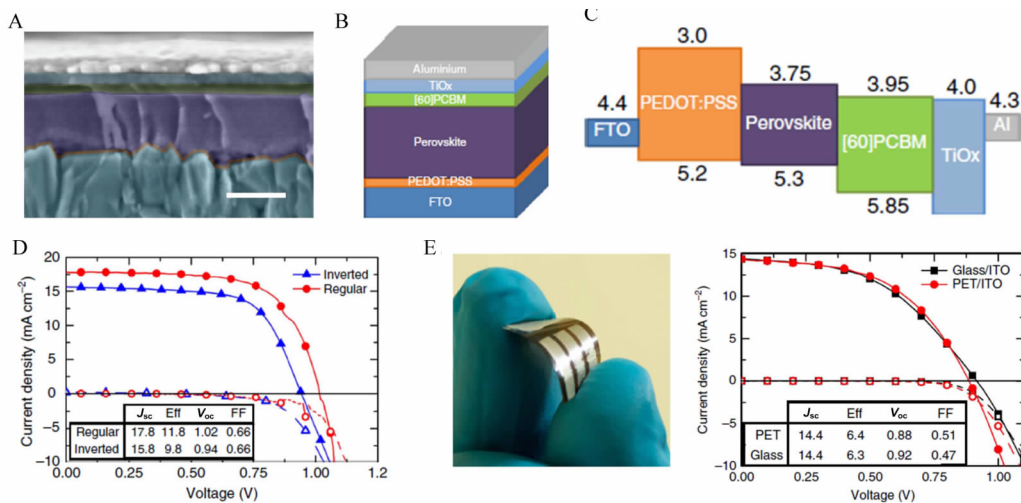


图 2 A. 优化的平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池的截面 SEM 照片, 标尺代表 250 nm; 各层已经按照图 2B 所示的结构示意图中的颜色进行着色; C. 所制备的平面 *p-i-n* 型结构的近似能级图; D. 普通介观超结构 (红色圆圈) 和平面 *p-i-n* 型结构 (蓝色三角) 的最佳器件的电流密度-电压 (*J-V*) 曲线; E. 柔性钙钛矿太阳能电池的照片以及光照 (AM 1.5, 100 mW·cm⁻²) 条件下, 在 ITO 覆盖的玻璃和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 衬底上制备的平面 *p-i-n* 型器件的 *J-V* 曲线^[59]

Fig. 2 A. Cross-sectional SEM image of the optimized planar *p-i-n* perov-SCs device configuration. Scale bar represents 250 nm. The different layers have been tinted with the colour scheme of the device schematic shown in (B); C. Approximate energy band diagram of the fabricated planar *p-i-n* perov-SCs; D. Current density-voltage (*J-V*) curves for champion devices of regular meso-superstructure (red circles) and *p-i-n* planar-heterojunction (blue triangles) perov-SCs; E. Picture of the first flexible perov-SC and *J-V* curves for planar *p-i-n* perov-SCs fabricated both on ITO-covered glass and PET, measured under-simulated AM 1.5 100 mW·cm⁻² sunlight^[59]

介绍. 表 1 总结了文献中采用不同类型 CBL 的平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池的光伏性能参数.

2.1 无机金属氧化物作为 CBL

2013 年, Snaith 课题组采用致密 TiO_x 作为 CBL, 在 FTO 玻璃衬底以及 ITO 柔性衬底 (PET/ITO) 上制备平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池 (图 2A 和 B), PCE 分别达到 9.8% 和 6.4% (图 2D 和 E)^[59]. TiO_x CBL 一方面起到阻挡空穴的作用 (图 2C), 另一方面与 Al 电极形成稳定的电学接触, 从

而保护 PCBM ETL. 由于 TiO_x 只经历了 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 10 min 的低温退火, 而没有经历 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温退火的过程, 采用 TiO_x CBL 的平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池的初始效率只有 $\sim 1\%$, 在空气中经过大约 10 min 的持续光照 (Light Soaking, “光浴”) 后, PCE 增加到 7.5 ~ 10%. 为了在无需“光浴”的条件下就能获得高效率, 需要寻求更有效的阴极界面修饰材料来代替 TiO_x .

2014 年, Bai 等采用胶体 ZnO 纳米晶作为

表 1 采用不同类型阴极界面修饰层的平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池的性能参数

Tab. 1 Performance parameters of the planar *p-i-n* pero-SCs with different CBLs

Anode	HTL	Perovskite	ETL	CBL	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Ref.
FTO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	c- TiO_x	15.8	0.94	66.0	9.8	[59]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	ZnO NC	20.5	0.97	80.1	15.9	[60]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	ZnO	22.0	1.03	74.2	16.8	[61]
FTO	NiMgLiO	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	PCBM	$\text{Ti}(\text{Nb})\text{O}_x$	20.4	1.08	82.7	18.3	[63]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	PC_{71}BM	Ca	19.98	1.05	78.0	16.31	[65]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	Ca	19.58	0.99	78.0	15.12	[66]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	PCBM	LiF	20.7	0.87	78.3	14.1	[16]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	LiF	21.67	0.96	70.5	14.69	[67]
FTO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	Bis- C_{60}	17.5	0.92	73.0	11.8	[5]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	PCBC	22.08	0.98	69.7	15.08	[68]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	PCBM	PCBC	21.50	0.88	77.2	14.60	[69]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	PN_4N	20.61	1.00	72.5	15.0	[70]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	PDINO	18.8	0.95	78.5	14.0	[71]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	ZnO	16.0	0.95	74.5	11.3	[71]
ITO	PEDOT:PSS: Ag NPs	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	sBphen	21.51	0.93	79.0	15.75	[73]
FTO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	PCBM	TIPD	22.57	0.89	64.5	12.95	[74]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	PCBM	CTAB-doped ZrO_x	21.02	0.99	76.2	15.85	[76]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	PCBM	MUTAB	20.06	1.03	79.8	16.50	[77]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	Bphen:Ir(MDQ) ₂ (acac)	21.89	0.95	75.0	15.87	[78]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	ICBA	C_{60} /BCP	15.7	0.97	80.1	12.2	[47]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	C_{60} /LiF	22.21	0.93	69.2	14.24	[67]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	C_{60}	Bphen/Ca	20.89	1.02	72.2	15.4	[79]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	PCBC/LiF	21.54	1.00	72.5	15.53	[80]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	Rhodamine 101/LiF	17.72	1.01	73.0	13.2	[81]
ITO	PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	PCBM	F- C_{60} -Bis- C_{60}	21.2	0.97	75.4	15.5	[82]

CBL, 同时控制钙钛矿薄膜的退火温度在 100 °C 以下, 实现了平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池 15.9% 的效率 (图 3A 和 C)^[60]. ZnO 纳米晶作为 CBL 主要发挥以下三个作用: 1) 阻挡空穴从而抑制复合电流(图 3B); 2) 防止钙钛矿与 Al 电极直接接触. 单层 PCBM 不足以将钙钛矿和 Al 电极完全隔绝, 引入 ZnO CBL 可以进一步防止二者的直接接触; 3) 在蒸镀金属 Al 电极时, 阻止 Al 原子扩散进入 PCBM 层, 从而提升器件的空气稳定性 (图 3D). 需要提到的是 ZnO 纳米晶满足阴极界面修饰材料所应具备的两个特点: 1) 溶剂的正交性. ZnO 纳米晶溶于乙醇, 这保证了在制备 CBL 时不会溶解下面的 PCBM 层; 2) 对已制备好的各层不造成影响. 在室温条件下制备的 ZnO 纳米晶具有良好的电子传输特性, 而无需额外的高温烧结过程, 这既简化了器件制备的过程, 又避免了对下面各层(尤其是钙钛矿层)的影响. 同年, Zhang 等采用类似的 ZnO 作为 CBL, 并且通过将钙钛矿薄膜

置于空气中半封闭的环境进行热退火来控制钙钛矿的生长速率(缓慢生长), 将平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池的效率进一步提升到 16.8%(图 4A 和 B)^[61]. 除了 PCE 的提高, 引入 ZnO CBL 后, 器件稳定性有了明显的改善. 没有 ZnO CBL 的器件在空气中暴露 24 小时后, 器件效率衰减为 0.8%(图 4C). 相比之下, 采用 ZnO CBL 的器件暴露在空气中两个月后, 器件效率只是从最初的 14.1% 降低到 13.2%(图 4D), 只有大约 6% 的衰减. 器件稳定性的提高主要归因于 ZnO 的以下三个作用: 1) 阻止钙钛矿层和 Al 电极的直接接触; 2) 延缓空气中的水/氧扩散进入钙钛矿层; 3) 防止金属原子扩散进入 PCBM 层. 金属(如 Al 和 Ag)在潮湿的环境或者与钙钛矿直接接触的情况下, 会和钙钛矿薄膜发生反应而导致器件性能迅速衰减^[62]. ZnO CBL 的引入可以有效阻止这种情况的发生, 从而显著改善器件的稳定性.

2015 年, Han 课题组和 Grätzel 课题组合作采

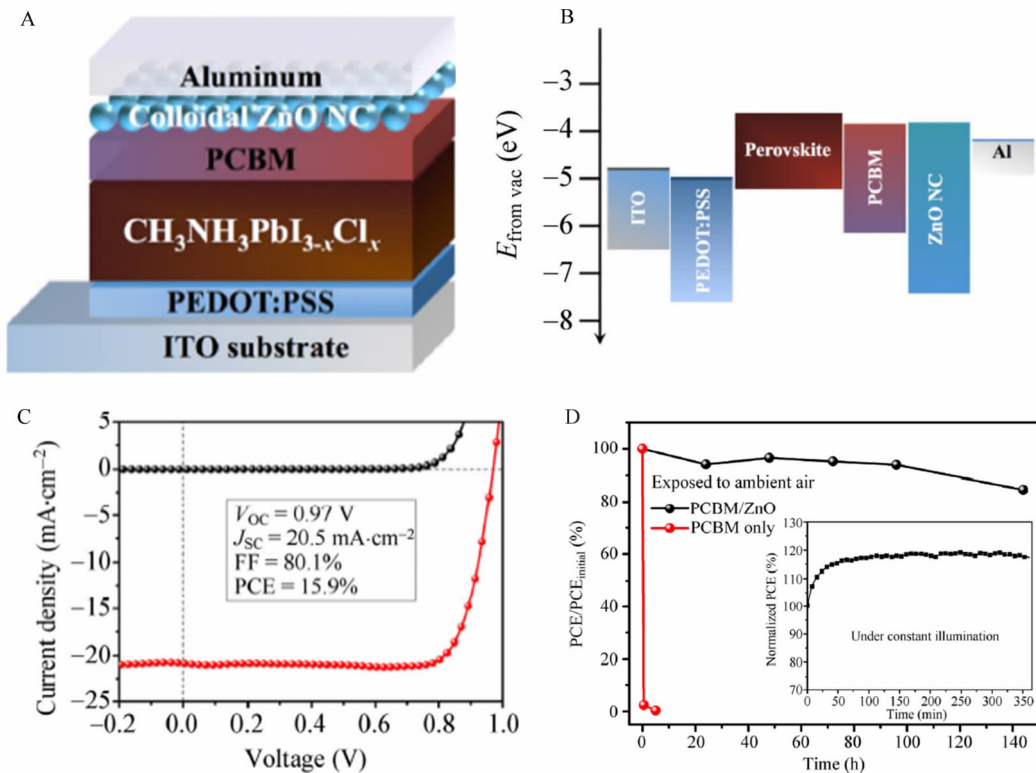


图 3 A.采用 ZnO CBL 的平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池的器件结构示意图; B.器件中所用材料的能级图; C.黑暗和光照 (AM 1.5G、100 mW·cm⁻²) 条件下, 最佳器件的 *J-V* 特性曲线; D.采用和不采用 ZnO CBL 的器件稳定性^[60]

Fig. 3 A. Schematic device structure of planar *p-i-n* perov-SC using ZnO CBL; B. Energy level diagram of the materials used in the perov-SCs; C. *J-V* curves of champion perov-SCs under AM 1.5G illumination of 100 mW·cm⁻² and in the dark; D. Stability of the devices with and without ZnO CBL^[60]

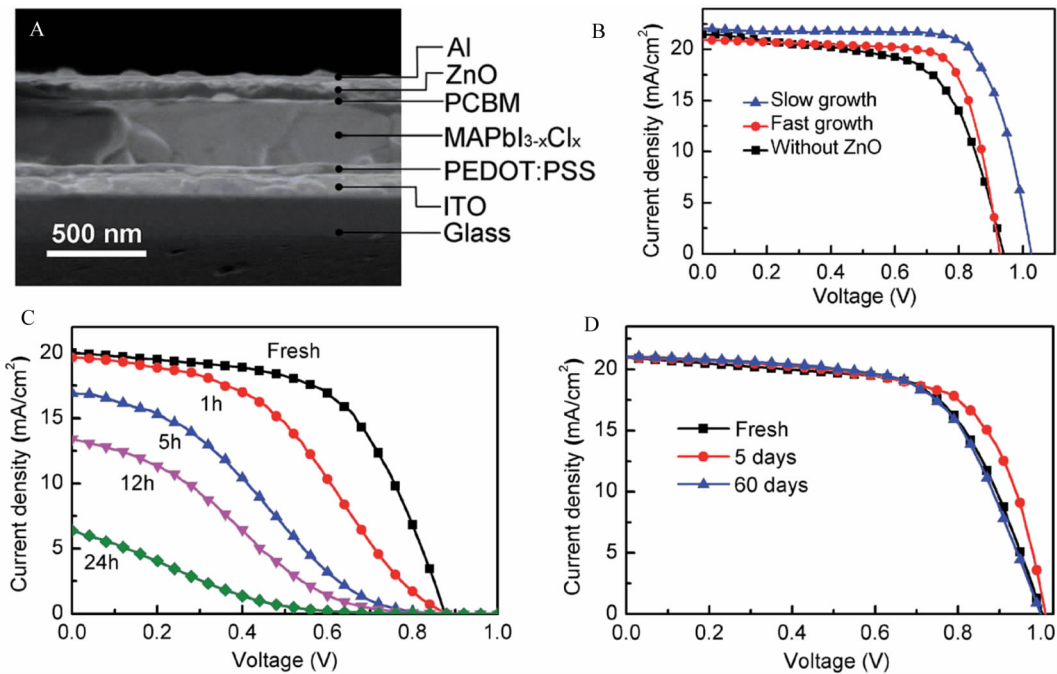


图 4 A. 钙钛矿层为缓慢生长的方法所制备的完整器件的截面 SEM 照片; B. 光照条件 (AM 1.5G) 下, 三种不同器件的 $J-V$ 特性曲线. 无 ZnO CBL 的器件是在手套箱中测量的, 采用 ZnO CBL 的器件在空气中测得; C. 无 ZnO CBL 器件的 $J-V$ 特性曲线随空气中暴露时间的动态演化; D. 采用 ZnO CBL 的器件在制备完成以及空气中存储 5 天和 60 天后 $J-V$ 特性曲线的动态演化^[61]

Fig. 4 A. Cross-sectional SEM image of a completed device with a slow-grown perovskite layer; B. $J-V$ characteristics measured under AM 1.5G illumination for three different devices. The device without the ZnO CBL was measured in the glove box, and the devices with the ZnO CBL were measured in air; C. Evolution of the $J-V$ curves, as a function of storage time in ambient air, for the device without the ZnO CBL; D. Evolution of the $J-V$ curves measured after fabrication, and storing in ambient air for 5 and 60 days for the device with the ZnO CBL^[61]

用 Nb^{5+} 掺杂的 TiO_x 作为 CBL 以及 Li^+ 掺杂的 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 作为 HTL (图 5A), 实现了大面积 (1.02 cm^2) $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池 16.2% 的效率 (认证效率为 15.0%), 小面积电池 (0.09 cm^2) 的效率达到 18.3% (图 5B 和 C)^[63]. 使用 Nb^{5+} 离子取代 TiO_x 非晶网络中的 Ti^{4+} 离子有效提高了无定型 TiO_x 的电导率, 从而有助于电子的快速输出. 除了高的 PCE, 基于 $\text{Ti}(\text{Nb})\text{O}_x$ CBL 的器件显示出优越的空气稳定性 (图 5D). 在未经封装的前提下将其放置在黑暗干燥的环境中一星期后, 器件效率仅仅降低了初始值的 5%. 相比之下, 采用 Ca 和 LiF 作为 CBL 的器件在一星期后分别损失了初始效率的 ~45% 和 15%. $\text{Ti}(\text{Nb})\text{O}_x$ CBL 的引入有效保护了 PCBM 和钙钛矿层免受水/氧的侵入. 随后, 将基于 $\text{Ti}(\text{Nb})\text{O}_x$ CBL 的器件封装后在黑暗和光照条件下保存 1000 小时, 器件效率分别维持初始值的 97% 和 ~90% (图 5E), 展示了所制备的器件优越的空

气稳定性.

2.2 金属或金属盐作为 CBL

低功函数的金属 (如 Ca、Ba) 可以有效降低金属电极 (如 Al、Ag) 的功函数, 从而有助于 PCBM 和电极间欧姆接触的形成^[64]. 2014 年, Chiang 等通过两步旋涂的方法在室温和大气环境下合成高质量的钙钛矿薄膜, 随后采用溶剂退火制备的 PC_{71}BM 作为 ETL, Ca 作为 CBL, 实现了平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池 16.31% 的效率^[65]. 2015 年, Chen 等通过逐层生长的方法 (先蒸镀 50 nm 的 PbCl_2 薄层, 然后浸入到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 异丙醇溶液中反应 40 s 左右形成薄的钙钛矿, 如此反复几次获得理想的钙钛矿厚度) 制备紧密且结晶度高的 “多层” 钙钛矿薄膜, 在采用 Ca 作为 CBL 后, 平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池的效率达到 15.12%, 远远高于没有 Ca CBL 的器件效率 (S 型 $J-V$ 曲线), 表明 Ca CBL 对于改善 PCBM/Al 电极间界面接触

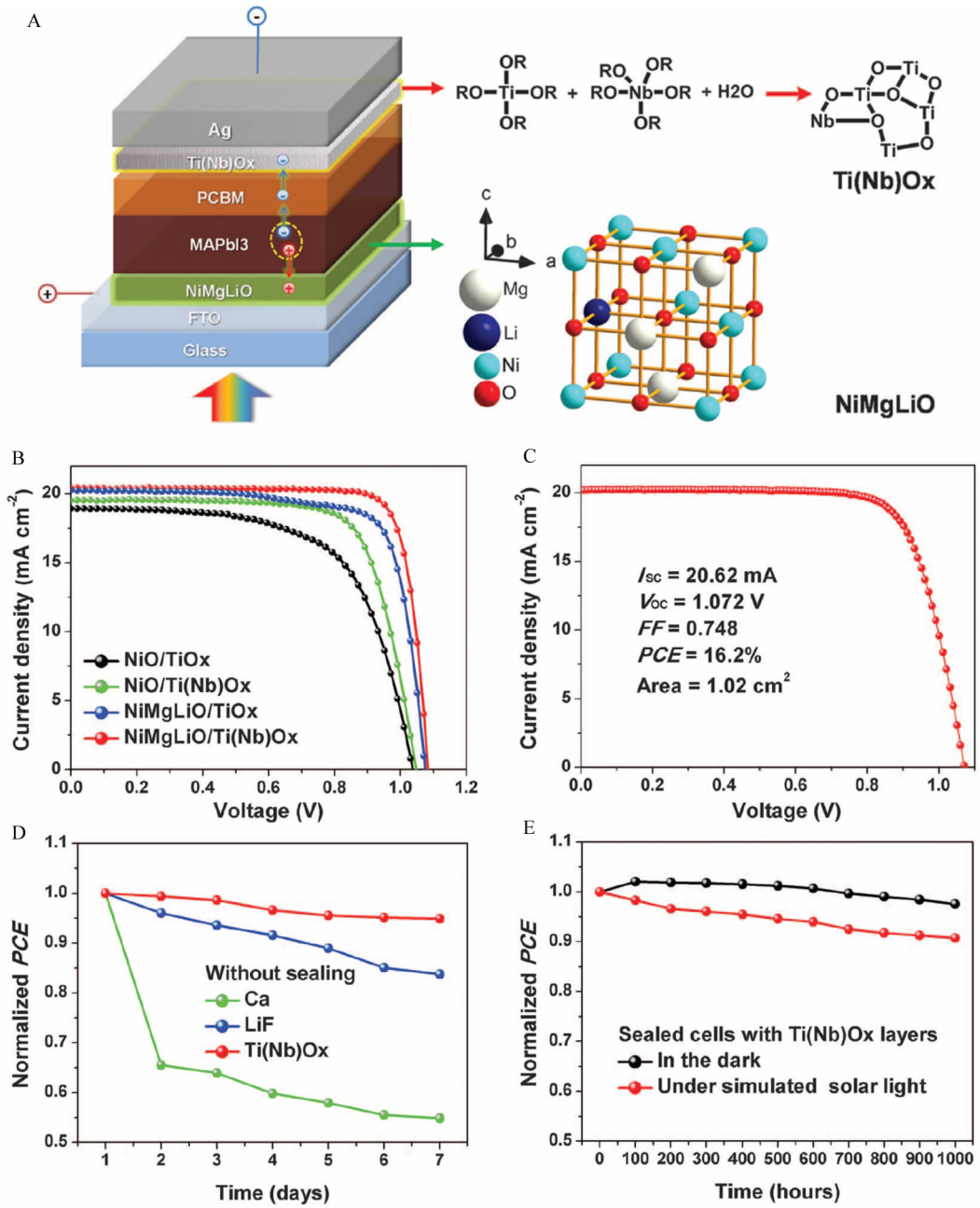


图 5 A 突出掺杂的电极修饰层的钙钛矿太阳能电池结构示意图. 右面的部分显示了 Ti(Nb)O_x 的组分以及 Li^+ 掺杂的 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ (表示为 NiMg(Li)O) 的晶体结构; B. 基于不同电极修饰层组合的太阳能电池的 J - V 曲线 (NiO 和 NiMg(Li)O 的厚度为 20 nm; TiO_x 和 Ti(Nb)O_x 的厚度为 10 nm); C. 最优大面积器件的 J - V 曲线; D. 基于不同 CBLs (Ca (4 nm)、 LiF (1.5 nm) 和 Ti(Nb)O_x (10 nm)) 的未封装器件的空气稳定性. 电池存储在黑暗干燥的柜子里 (<20% 的湿度), 且在外界环境中测量; E. 在黑暗或模拟太阳光照射下保存的封装器件的稳定性^[63]

Fig. 5 A. Diagram of the pero-SC configuration highlighting the doped electrode buffer layers. The right panels show the composition of Ti(Nb)O_x and the crystal structure of Li^+ -doped $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, denoted as NiMg(Li)O ; B. J - V curves of the pero-SCs based on different combinations of electrode buffer layers with standard thicknesses [NiO , NiMg(Li)O , 20 nm; TiO_x and Ti(Nb)O_x , 10 nm]; C. J - V curve of the best large area pero-SC; D. The stability of the pero-SCs without sealing, based on different CBLs of Ca (4 nm), LiF (1.5 nm), and Ti(Nb)O_x (10 nm). The pero-SCs were kept in a dry cabinet (<20% humidity) in the dark and measured in ambient air; E. Stability of sealed pero-SCs kept in the dark or under simulated solar light^[63]

特性有着极其重要的作用^[66]. Ca 和 Al 功函数的不同导致 Ca/Al 间强烈界面偶极的形成, 从而减少电荷输出时间和电荷积累, 增加电荷输出效率.

除了低功函数的金属, 碱金属盐 (如 LiF) 同样是一种广泛使用的阴极界面修饰材料. 2014 年, Seok 课题组通过溶剂工程技术 (γ -GBL 和 DMSO 的混合溶剂) 制备致密平整的钙钛矿薄膜, 随后采用薄的 PCBM (55 nm) 作为 ETL, ~ 0.5 nm 的 LiF 作为 CBL, 实现了 14.1% 的 PCE^[66]. LiF 的界面偶极作用 (在 PCBM 和 Al 电极间形成偶极矩) 会降低 Al 电极的功函数, 从而减小 PCBM 和 Al 电极间的能量势垒, 有助于电子的有效输出. 本文作者采用 1 nm 的 LiF 作为 CBL 所制备的相同结构的 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池的效率达到 14.69%, 且在正向扫描 (从负电压扫到正电压) 和反向扫描 (从正电压扫到负电压) 条件下, 器件效率几乎没

有差别, 说明所制备的钙钛矿太阳能电池不存在 *J-V* 迟滞行为^[67].

2.3 有机材料作为 CBL

醇溶性富勒烯衍生物由于具有高的电子迁移率以及与 PCBM ETL 相匹配的能级等优点, 是一类理想的阴极界面修饰材料. 2014 年, Jen 课题组采用 Bis-C₆₀ 表面活性剂作为 CBL 来调节 PCBM/电极间的界面能级排列, 从而使得稳定金属 Ag 作为阴极成为可能^[5]. 通过使用 1,8-二碘辛烷 (DIO) 添加剂来改善钙钛矿的形貌, 基于 Bis-C₆₀ CBL 的平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池的效率达到 11.8%. 浙江大学的雷鸣课题组合成了一种侧链中带有冠醚末端基的醇溶性富勒烯衍生物 (命名为 PCBC), 本文作者课题组将其作为 CBL 用于聚合物太阳能电池和平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池^[68]. PCBC CBL 的引入不仅有效提高了基于不同活性

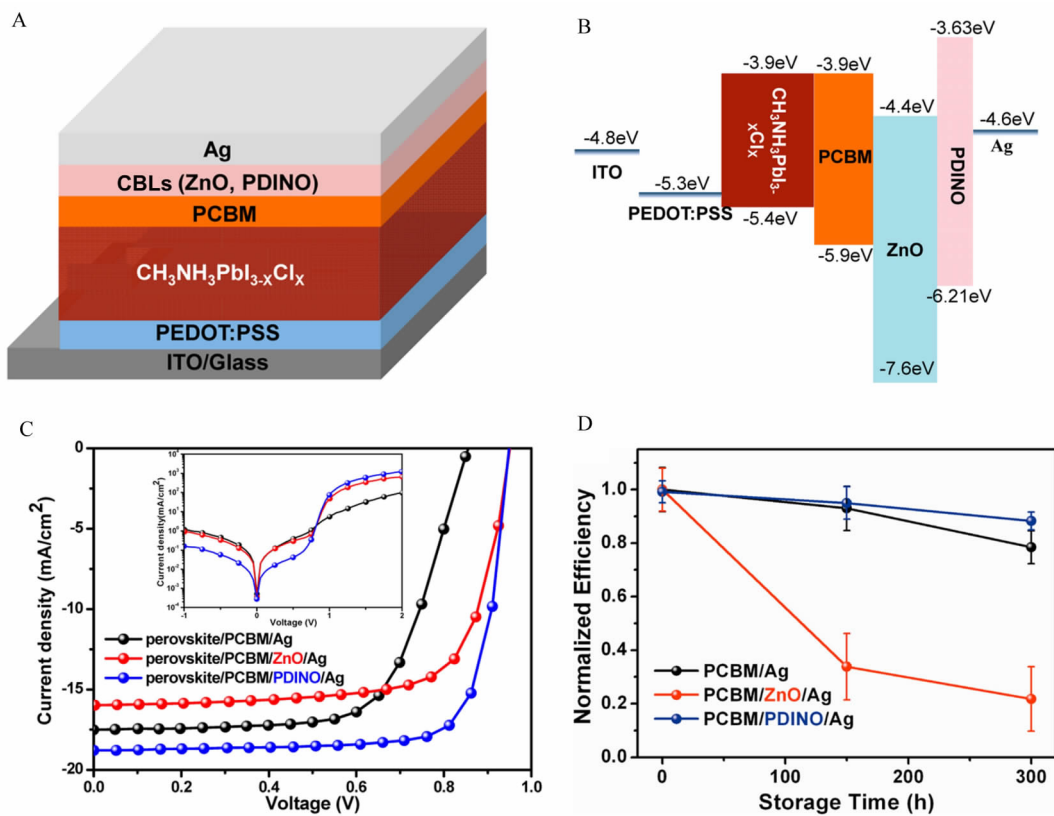


图 6 A. 带有 CBL 的 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池的器件结构; B. 器件中所用材料的能级图; C. 光照条件 (AM 1.5G、100 mW·cm⁻²) 下, 没有 CBL 以及采用 ZnO 或 PDINO CBL 的钙钛矿太阳能电池的 *J-V* 特性曲线; D. 三种不同器件的归一化电池效率随空气中保存时间的衰减曲线^[71]

Fig. 6 A. Device structure of the *p-i-n* pero-SCs with CBLs; B. Energy level diagram of the materials used in the pero-SCs; C. The *J-V* characteristics of the pero-SCs without and with ZnO or PDINO CBL measured under illumination of an AM 1.5G solar simulator (100 mW·cm⁻²); D. Normalized cell efficiency plotted as a function of storage time for three different devices stored in air^[71]

层的聚合物太阳能电池的效率,而且明显改善了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 基的钙钛矿太阳能电池的性能.采用PCBC CBL的钙钛矿太阳能电池具有15.08%的PCE,远高于没有任何CBL的器件效率(12.68%).器件性能的提高主要归因于PCBC的以下两方面作用:首先,PCBC的引入能够改善PCBM ETL和Al电极间的界面接触特性,减小器件的串联电阻(R_s);其次,PCBC的界面偶极作用能够降低Al电极的功函数,增加器件内的内建电场. R_s 的减小有助于FF和 J_{sc} 的提升,而内建电场的增加可以促进激子的解离和载流子的传输,增加器件的并联电阻(R_{sh}),进而提高器件的 V_{oc} 和FF.最近,Gong课题组通过甲醇蒸汽溶剂退火的方法制备大结晶颗粒、高结晶度以及无针孔的钙钛矿薄膜,同时采用PCBC作为CBL,实现了平面*p-i-n*型钙钛矿太阳能电池14.60%的效率^[69].

除了富勒烯衍生物,其它有机材料也被成功地用作平面*p-i-n*型钙钛矿太阳能电池的CBL.2014年,Xue等采用氨基功能化的聚合物 PN_4N 作为CBL,有效提升了*p-i-n*型钙钛矿太阳能电池的

性能,效率达到15.0%^[70]. PN_4N CBL的引入降低了电池的接触电阻,抑制了界面的电荷复合并且促进了电子的有效输出,从而导致器件效率显著提高.而且, PN_4N 所用溶剂为异丙醇,异丙醇大的分子尺寸不会损害钙钛矿的晶体结构.如果是非质子溶剂(如甲醇、乙醇),其小尺寸的分子会渗透到钙钛矿晶格,从而对钙钛矿的晶体结构和形貌造成严重破坏.2015年,Min等采用醇溶性的基于茚酰亚胺(PDI)的有机小分子材料PDINO作为CBL制备了平面*p-i-n*型钙钛矿太阳能电池(图6A和B),器件效率达到14.0%,高于没有任何CBL以及采用ZnO CBL的器件效率(图6C)^[71].PDINO具有高的电导率($7.6 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[72],使得其厚度可以在较大范围内(5~24 nm)变化而不影响器件的性能.除了高效率,采用PDINO CBL的钙钛矿太阳能电池还展现出优异的空气稳定性.在外界环境(相对湿度大约5%;温度大约22°C)中放置300 h以后,器件效率能够维持初始效率的大约90%.相比之下,采用ZnO CBL的器件衰减很快,而没有CBL的器件也呈现较差的稳定性(图6D).PDINO的自

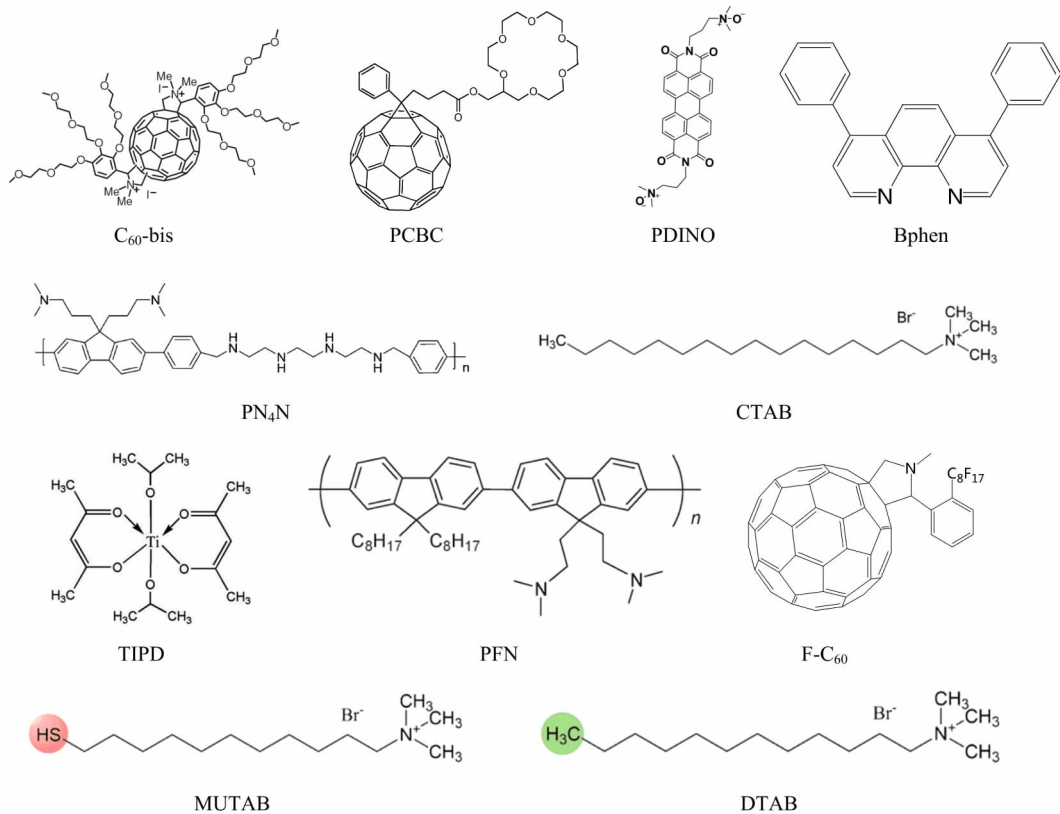


图7 各种有机阴极界面修饰材料的化学结构

Fig. 7 Chemical structures of various organic cathode interfacial materials

封装效应使其作为保护屏障有效延缓水/氧的侵入,从而提升器件的空气稳定性. Liao 课题组采用 Ag 纳米颗粒 (Ag NPs) 掺杂的 PEDOT:PSS 作为 HTL 以及醇溶性的 Bphen (sBphen) 作为 CBL, 实现了平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池 15.75% 的 PCE^[73]. 引入 sBphen CBL 有效填充了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{PCBM}$ 表面的孔洞, 从而导致器件的 FF 显著增加, 达到 79%. Tan 等采用钛螯合物 TIPD 作为 CBL, 有效改善了 PCBM/Al 电极间的界面接触, 并抑制了界面电荷复合, 使得基于一步法和两步法制备的钙钛矿的器件效率分别达到 8.75% 和 12.95%^[74]. Yang 课题组采用基于近红外吸收材料 PB-SeDTEG8 的聚合物太阳能电池为底端电池以及基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收层的 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池为顶端电池来制备钙钛矿/聚合物集成的叠层太

阳能电池^[75]. 通过在 PCBM ETL 和 Al 电极间引入 PFN CBL, 叠层器件的效率达到 10.23%, 高于没有 CBL 的器件效率 (9.13%). PFN CBL 的引入有效提升了叠层太阳能电池的 FF, 从而提高了 PCE.

2016 年, Chang 等采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 掺杂的 ZrO_x 作为 CBL, 有效提升了聚合物和平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池的性能^[76]. 基于 CTAB 掺杂 ZrO_x CBL 的钙钛矿太阳能电池的效率达到 15.85%, 远高于未掺杂 ZrO_x 作为 CBL 的器件效率 (7.12%). CTAB 掺杂的 ZrO_x 具有许多优异的性质, 包括可溶液加工、无需热退火处理、较高的电导率 ($2.9 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、良好的空气稳定性、可有效调节 Ag 电极功函数、器件性能对其厚度不敏感以及适用于不同的活性层体系等. 除了高效率, 采用 CTAB 掺杂 ZrO_x CBL 的钙钛矿太阳

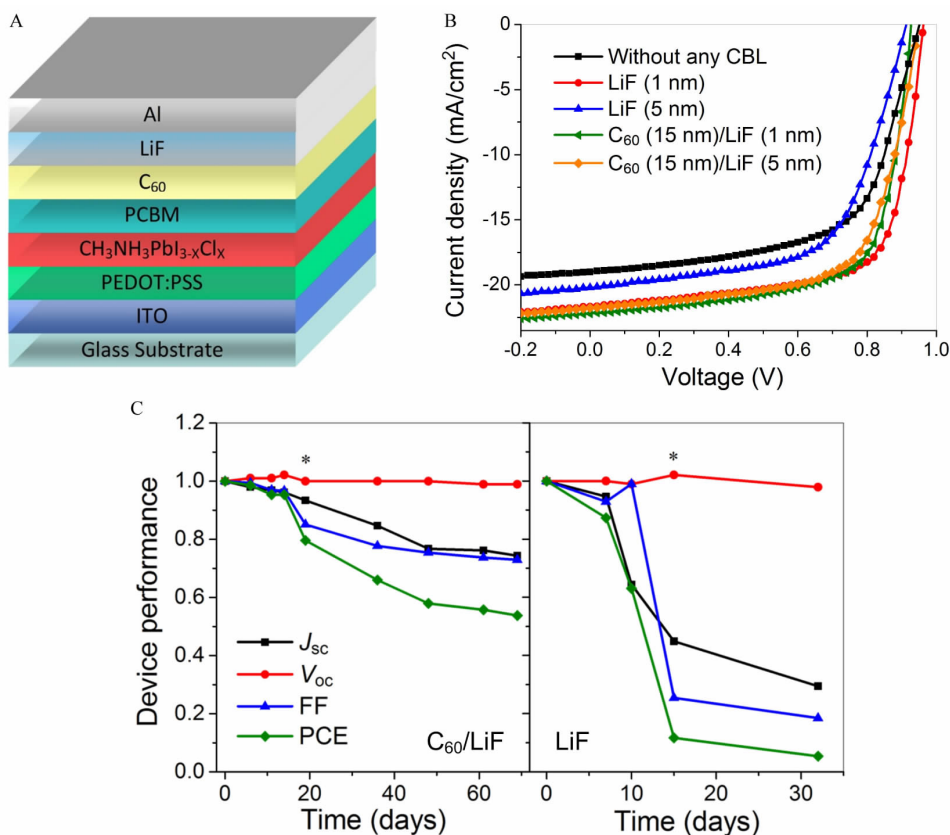


图 8 A. 具有双层 CBLs 平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池的器件结构; B. 在 AM 1.5G、 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光照条件下, 采用不同 CBLs 所制备的钙钛矿太阳能电池的 $J-V$ 特性曲线; C. 采用 C_{60}/LiF 双层以及 LiF 单层 CBLs 所制备的钙钛矿太阳能电池的归一化器件性能参数随手套箱中储存时间的变化曲线. 星号代表器件暴露在空气中 5 分钟的时间点^[67]

Fig. 8 A. Device structure of the planar $p-i-n$ perovskite solar cells with double CBLs; B. The $J-V$ characteristics of the perovskite solar cells with different CBLs under an illumination of AM 1.5G, $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; C. Photovoltaic characteristics normalized by their initial values, for the $p-i-n$ PSCs with C_{60}/LiF double and LiF single CBLs, as a function of the storage time in the glovebox. Asterisks denote the data points of air exposure for $\sim 5 \text{ min}$ ^[67]

能电池同样表现出很好的稳定性. 在外界环境(30 °C 和 ~60%的相对湿度)中保存 20 多天后, 器件效率仍能维持初始值的 80%以上, 表明 CTAB 掺杂的 ZrO_x 可以作为保护层, 有效阻止水分的渗透. Chang 等所做的另一项工作是采用硫醇功能化的阳离子表面活性剂 MUTAB 作为 CBL 制备平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池, 器件效率达到 16.5%, 高于结构类似的甲基功能化的表面活性剂 DTAB 作为 CBL 的器件效率 (7.9%)^[77]. MUTAB 分子中的硫醇官能团倾向于和 Ag 原子发生反应, 形成 Ag—S 共价键. Ag—S 键的存在会对界面产生多种积极的作用, 包括钙钛矿和 Ag 电极间接触电阻的减小、空气和热稳定性的提升. 此外, MUTAB CBL 有助于超薄 Ag 层的成核以及随后致密均匀薄膜的生长. 采用 MUTAB 作为 CBL 以及超薄(8 nm) Ag 薄膜作为透明顶电极的半透明钙钛矿太阳能电池具有 11.8%的 PCE 和 20.8%的可见光区平均透射率(AVT), 归因于 MUTAB 层上生长的超薄 Ag 电极低的电阻以及高的光学透射率. Jiang 等采用 $Ir(MDQ)_2(acac)$ 掺杂的 Bphen 作为 CBL 来改善 PCBM 和 Ag 电极间的界面接触^[78]. 相比于没有 CBL 以及 Bphen 作为 CBL 的平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池, 采用 Bphen: $Ir(MDQ)_2(acac)$ CBL 的电池具有更高的 PCE, 最佳效率达到 15.87%. 引入 Bphen: $Ir(MDQ)_2(acac)$ CBL 可以填充钙钛矿/PCBM 表面的孔洞, 从而减小器件的漏电流, 提高电池的 FF 和效率. 图 7 给出了上面所提到的各种有机阴极界面修饰材料的化学结构.

2.4 双层 CBLs

前面介绍了单层 CBL 被引入到 PCBM ETL 和金属电极间, 用以改善平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池的性能. 为了更有效地促进电子传输并且抑制界面电荷复合, 双层 CBLs 被进一步采用来代替单层 CBL. 2014 年, Huang 课题组使用 C_{60}/BCP 双层 CBLs 制备平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池, 器件效率达到 12.2%^[47]. ICBA ETL 和 C_{60} CBL 双富勒烯层有效钝化钙钛矿表面和晶界处的陷阱态, 从而降低载流子的复合几率^[46-47]. BCP 作为电子传输/空穴阻挡层起到传输电子(高的电子迁移率)和阻挡空穴(低的空穴迁移率和低的 HOMO 能级)的作用, 此外, 在蒸镀金属电极时还能保护富勒烯层免受高温金属原子的破坏. Chen 等采用连续逐层真空沉积的方法(同时对衬底进行加热)

制备大结晶颗粒的钙钛矿薄膜, 随后采用 C_{60} 作为 ETL, Bphen/Ca 作为双层 CBLs 制备 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池, 器件效率达到 15.4%^[79]. 2015 年, 本文作者采用 C_{60}/LiF 双层 CBLs 实现高效率、高稳定性的 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池(图 8A)^[67]. 基于 C_{60}/LiF (1 nm) 双层 CBLs 的器件效率达到 14.24%, 而且即使 LiF 的厚度从 1 nm 增加到 5 nm, 器件的 PCE 也只是从 14.24%略微降低到 13.77%. 相比之下, 采用 LiF 单层 CBL 的器件, 如果 LiF 的厚度从 1 nm 增加到 5 nm, 器件效率从 14.69%急剧降低到 11.33%(图 8B). LiF 的厚度可以在较大范围内变化, 一方面有利于 LiF 层的制备(对于太薄的 LiF, 无法精确控制其厚度); 另一方面有利于器件稳定性的提高. 采用 C_{60}/LiF 双层 CBLs 的器件, 在手套箱中保存 19 天(包括暴露空气 5 min 的时间)后, 器件效率依然能够维持初始效率的 80%, 而采用 LiF 单层 CBL 的器件, 在手套箱中保存 15 天(包括暴露空气 5 min 的时间)后, 器件效率降到初始效率的 12%(图 8C). 这表明 C_{60} 层可以对钙钛矿以及钙钛矿/PCBM 界面产生有效的保护, 从而大幅度提升器件的稳定性. 我们做的另一项工作是采用 PCBC/LiF 双层 CBLs 来取代 LiF 或 PCBC 单层 CBL^[80]. 通过优化 PCBC 的旋涂速率, 采用 PCBC/LiF 双层 CBLs 的器件的 PCE 最高可达 15.53%, 高于采用 LiF 或 PCBC 单层 CBL 的器件效率. 此外, PCBC/LiF 双层 CBLs 相比于 LiF 单层 CBL 更有助于提升平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池的稳定性. Ouyang 课题组采用两性离子小分子 Rhodamine 101 和 LiF 双层 CBLs 来改善平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池的性能, 器件效率达到 13.2%^[81]. Rhodamine 101 和 LiF 能够同时增加正向偏压下的注入电流并抑制反向偏压下的漏电流, 从而有助于电子的有效输出, 提升器件的 FF 和 V_{oc} .

2.5 共混型 CBL

除了双层 CBLs, 另一种有效的 CBL 是将两种醇溶性的阴极界面修饰材料混合后旋涂制备共混型 CBL. 2016 年, Jen 课题组通过将含有全氟烷基侧链的新颖富勒烯衍生物 F- C_{60} (分子结构见图 7) 与之前报道的 Bis- C_{60} 混合来制备共混型 CBL^[82]. 由于 F- C_{60} 和 Bis- C_{60} 都拥有富勒烯部分, 使得电子沿着富勒烯网络离域, 从而保留了 Bis- C_{60} 优异的导电性. 采用共混型 CBL 的平面 $p-i-n$ 型钙钛矿太阳能电池的 PCE 达到 15.5%, 高于采用 F- C_{60} 或

Bis-C₆₀ 单层 CBL 的器件效率。另外, 疏水性的 F-C₆₀ 能够有效阻止水分的侵入, 而且 F-C₆₀ 相比于 Bis-C₆₀ 具有更低的表面能, 使得 F-C₆₀ 扩散到共混 CBL 的上表面, 这样更有利阻挡水分的渗透。基于共混型 CBL 的器件表现出优越的空气稳定性, 在外界环境(20%的相对湿度)中暴露 14 天后仍能维持初始效率的 80%。相比之下, 没有 CBL 的器件在 7 天后则完全衰减, 效率基本降为 0。

3 平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池中阴极界面修饰层的作用和要求

上面我们详细介绍了平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池中阴极界面修饰材料的最新进展。从中可以看出, 合适的 CBL 能够有效提升钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性。接下来, 我们总结 CBL 在提高钙钛矿太阳能电池性能上所起的作用, 并归纳出理想的 CBL 所应满足的要求, 希望能为将来新型阴极界面修饰材料的开发提供参考。

3.1 CBL 的作用

有效的 CBL 在提高 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池效率上所起的作用包括如下一些方面:

1) 调节 PCBM ETL/金属电极间的能级排列, 改善其界面接触特性。CBL 的界面偶极作用能够有效降低金属电极的功函数, 从而有助于阴极界面处欧姆接触的形成;

2) 提高电荷传输的选择性。CBL 起到传输电子和阻挡空穴的作用, 从而促进电子的有效输出并抑制界面复合;

3) 填充钙钛矿/PCBM 表面的孔洞, 使得表面更加平整并防止钙钛矿与金属电极的直接接触, 从而减小器件的漏电流;

4) 在蒸镀金属电极时, 保护 PCBM ETL 免受高温金属原子的破坏;

5) 有助于在其上蒸镀金属电极时超薄金属层的成核以及随后生长成致密均匀的薄膜, 这对于制备高效率和高透射率的半透明钙钛矿太阳能电池至关重要。

有效的 CBL 在提高 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池空气稳定性上能起到如下几点作用:

1) 阻止钙钛矿层和金属电极的直接接触。如果金属电极(如 Al)与钙钛矿层接触则会和钙钛矿发生反应而导致器件性能迅速衰减;

2) 延缓空气中的水/氧扩散进入 PCBM ETL 和钙钛矿层。钙钛矿在水/氧的作用下(尤其是水)很

容易发生分解, 而 PCBM ETL 也容易吸收水/氧而发生衰减;

3) 防止金属原子扩散进入 PCBM ETL。金属(如 Al)也会和 PCBM 发生反应, 导致在金属电极和 PCBM 间形成电荷阻挡层, 从而使得器件性能快速降低。

3.2 CBL 应满足的要求

1) 高的光学透过率, 减少寄生吸收;

2) 高的电子迁移率(传输电子)、高的电导率以及低的空穴迁移率(阻挡空穴)。高的电导率还能保证 CBL 的厚度在较大范围内变化时器件性能基本不受影响;

3) 合适的 HOMO 和 LUMO 能级。CBL 应具备与 PCBM ETL 相匹配的 LUMO 能级以及低的 HOMO 能级, 从而达到传输电子并阻挡空穴的目的;

4) 可溶液加工性。醇溶性的 CBL 可以采用简单旋涂的方法制备, 与未来卷对卷的印刷工艺相兼容;

5) 溶剂正交性。在旋涂制备 CBL 时不会溶解下面的 PCBM 和钙钛矿层;

6) 无需高温热退火处理, 防止热处理对下面各层造成影响;

7) 良好的化学和空气稳定性, 不与相邻电极以及 PCBM ETL 发生反应;

8) 具有界面偶极作用, 能有效调节金属电极的功函数。

4 结语与展望

界面工程已经成为钙钛矿太阳能电池器件性能优化必不可少的环节。本文详细介绍了平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池中阴极界面修饰材料的最新进展, 并从中归纳出 CBL 在提升器件效率和稳定性上所起的作用以及理想 CBL 所应满足的要求。CBL 按照材料的性质可分为无机金属氧化物、金属或金属盐以及有机半导体材料三种; 按照 CBL 的构成可分为单层 CBL、双层 CBLs 以及共混型 CBL。由于无机金属氧化物相比于其它两种材料具有更好的化学和空气稳定性, 因此, 是一种更理想的阴极界面修饰材料。不过, 无机金属氧化物通常需要高温热退火来增加其电导率, 这会对下面的 PCBM ETL 以及钙钛矿层造成损害。如何在低温或者无需热退火的条件下制备高电导率的无机金属氧化物 CBL 是需要攻克的难题。N-型有

机半导体阴极界面修饰层材料具有可溶液加工、无需高温热处理以及高的电子迁移率等突出优点,也是值得大力发展的阴极界面修饰层材料.其中,醇溶性富勒烯衍生物由于具有高的电子迁移率、与 PCBM ETL 相匹配的能级以及可以有效钝化钙钛矿表面缺陷态等优点,是一类比较理想的有机半导体阴极界面修饰材料.不过,富勒烯价格昂贵且稳定性较差,不适合于工业化应用.因此,开发廉价且空气和热稳定性好、高电导和高电子迁移率以及可溶液加工的非富勒烯类有机阴极界面修饰层材料(尤其是 *n*-型有机半导体材料)将是未来发展的一个重要方向.另外,采用双层 CBLs 和共混型 CBL 尽管会增加器件制备的复杂性,但由于可以发挥两种不同 CBLs 的优势,是进一步提升器件性能的有效方法.总之,我们相信,阴极界面修饰材料的发展将对推动平面 *p-i-n* 型钙钛矿太阳能电池的发展及其将来的商业化应用起着无可替代的作用.

参考文献 (References):

- [1] Zhou H, Zhang Y, Mai C K, et al. Polymer homo-tandem solar cells with best efficiency of 11.3%[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(10): 1767-1773.
- [2] Liu Y, Chen C C, Hong Z, et al. Solution-processed small-molecule solar cells: Breaking the 10% power conversion efficiency[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 3356.
- [3] Zhao W C, Qian D Q, Zhang S Q, et al. Fullerene-free polymer solar cells with over 11% efficiency and excellent thermal stability[J]. *Advanced Materials*, 2016, DIO: 10.1002/adma.201600281.
- [4] Xue Q F, Sun C, Hu Z C, et al. Recent advances in perovskite solar cells: Morphology control and interfacial engineering[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2015, 73(3): 179-192.
- [5] Liang P W, Liao C Y, Chueh C C, et al. Additive enhanced crystallization of solution-processed perovskite for highly efficient planar-heterojunction solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(22): 3748-3754.
- [6] Yu H, Liu X D, Xia Y J, et al. Room-temperature mixed-solvent-vapor annealing for high performance perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(1): 321-326.
- [7] Zhou Y Y, Yang M J, Wu W W, et al. Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15): 8178-8184.
- [8] Zhou Z M, Wang Z W, Zhou Y Y, et al. Methylamine-gas-induced defect-healing behavior of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films for perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(33): 9705-9709.
- [9] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, et al. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(1): 151-157.
- [10] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 897-903.
- [11] Wang F Z, Tan Z A, Dai S Y, et al. Recent advances in planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(3): 038401.
- [12] Snaith H J. Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(21): 3623-3630.
- [13] He M, Zheng D J, Wang M Y, et al. High efficiency perovskite solar cells: From complex nanostructure to planar heterojunction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(17): 5994-6003.
- [14] Shi J J, Xu X, Li D M, et al. Interfaces in perovskite solar cells[J]. *Small*, 2015, 11(21): 2472-2486.
- [15] Zhou H P, Chen Q, Li G, et al. Photovoltaics. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells[J]. *Science*, 2014, 345(6196): 542-546.
- [16] Seo J, Park S, Kim Y C, et al. Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed *p-i-n* perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8): 2642-2646.
- [17] Chueh C C, Li C Z, Jen A K Y. Recent progress and perspective in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer and organometal perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(4): 1160-1189.
- [18] National renewable energy laboratory[EB/OL].http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [19] Tiep N H, Ku Z, Fan H J. Recent advances in improving the stability of perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(3): 1501420.
- [20] Sun S, Salim T, Mathews N, et al. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 399-407.
- [21] Liu F, Zhu J, Wei J F, et al. Numerical simulation: Toward the design of high-efficiency planar perovskite solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(25): 253508.
- [22] Sha W E I, Ren X G, Chen L J, et al. The efficiency limit of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(22): 221104.
- [23] Giorgi G, Fujisawa J, Segawa H, et al. Small photocarrier

- effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: A density functional analysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(24): 4213-4216.
- [24] Xing G C, Mathews N, Sun S Y, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 344-347.
- [25] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341-344.
- [26] Lin Q, Armin A, Nagiri R C R, et al. Electro-optics of perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2014, 9(2): 106-112.
- [27] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [28] Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4088-4093.
- [29] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 591.
- [30] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites[J]. *Science*, 2012, 338(6107): 643-647.
- [31] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [32] Im J H, Jang I H, Pellet N, et al. Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(11): 927-932.
- [33] Ahn N, Son D Y, Jang I H, et al. Highly reproducible perovskite solar cells with average efficiency of 18.3% and best efficiency of 19.7% fabricated via lewis base adduct of lead(ii) iodide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(27): 8696-8699.
- [34] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells[J]. *Nature*, 2015, 517(7535): 476-480.
- [35] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange [J]. *Science*, 2015, 348(6240): 1234-1237.
- [36] Heo J H, Im S H, Noh J H, et al. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(6): 486-491.
- [37] Rong Y, Mei A, Liu L, et al. All-solid-state mesoscopic solar cells: From dye-sensitized to perovskite[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2015, 73(3): 237-251.
- [38] Etgar L, Gao P, Xue Z, et al. Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(42): 17396-17399.
- [39] Laban W A, Etgar L. Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(11): 3249-3253.
- [40] Aharon S, Gamliel S, El Cohen B, et al. Depletion region effect of highly efficient hole conductor free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(22): 10512-10518.
- [41] Mei A Y, Li X, Liu L F, et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability[J]. *Science*, 2014, 345(6194): 295-298.
- [42] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395-398.
- [43] Xiao Z G, Yuan Y B, Shao Y C, et al. Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(2): 193-198.
- [44] De Bastiani M, Dell'Erba G, Gandini M, et al. Ion migration and the role of preconditioning cycles in the stabilization of the *J-V* characteristics of inverted hybrid perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(2): 1501453.
- [45] Snaith H J, Abate A, Ball J M, et al. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(9): 1511-1515.
- [46] Shao Y C, Xiao Z G, Bi C, et al. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5784.
- [47] Wang Q, Shao Y C, Dong Q F, et al. Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(7): 2359-2365.
- [48] Xu J, Buin A, Ip A H, et al. Perovskite-fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7081.
- [49] Wei J, Zhao Y C, Li H, et al. Hysteresis analysis based on the ferroelectric effect in hybrid perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(21): 3937-3945.
- [50] Bi C, Wang Q, Shao Y C, et al. Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7747.

- [51] Wu C G, Chiang C H, Tseng Z L, et al. High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(9): 2725-2733.
- [52] Wang K C, Jeng J Y, Shen P S, et al. P-type mesoscopic nickel oxide/organometallic perovskite heterojunction solar cells[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4756.
- [53] Zhu Z L, Bai Y, Zhang T, et al. High-performance hole-extraction layer of sol-gel-processed nio nanocrystals for inverted planar perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(46): 12571-12575.
- [54] Chen W, Wu Y Z, Liu J, et al. Hybrid interfacial layer leads to solid performance improvement of inverted perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(2): 629-640.
- [55] Niu G D, Guo X D, Wang L D. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 8970-8980.
- [56] Jeng J Y, Chiang Y F, Lee M H, et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(27): 3727-3732.
- [57] Liang P W, Chueh C C, Williams S T, et al. Roles of fullerene-based interlayers in enhancing the performance of organometal perovskite thin-film solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(10): 1402321.
- [58] Bao Q Y, Liu X J, Braun S, et al. Oxygen- and water-based degradation in [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) films[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(6): 1301272.
- [59] Docampo P, Ball J M, Darwich M, et al. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2761.
- [60] Bai S, Wu Z W, Wu X J, et al. High-performance planar heterojunction perovskite solar cells: Preserving long charge carrier diffusion lengths and interfacial engineering[J]. *Nano Research*, 2014, 7(12): 1749-1758.
- [61] Zhang L Q, Zhang X W, Yin Z G, et al. Highly efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells via a low temperature solution process[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(23): 12133-12138.
- [62] You J B, Meng L, Song T B, et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(1): 75-81.
- [63] Chen W, Wu Y Z, Yue Y F, et al. Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers[J]. *Science*, 2015, 350(6263): 944-948.
- [64] Yang G, Tao H, Qin P L, et al. Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(11): 3970-3990.
- [65] Chiang C H, Tseng Z L, Wu C G. Planar heterojunction perovskite/PC71BM solar cells with enhanced open-circuit voltage via a (2/1)-step spin-coating process[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(38): 15897-15903.
- [66] Chen Y H, Chen T, Dai L M. Layer-by-layer growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ for highly efficient planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(6): 1053-1059.
- [67] Liu X D, Yu H, Yan L, et al. Triple cathode buffer layers composed of PCBM, C₆₀, and LiF for high-performance planar perovskite solar cells[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(11): 6230-6237.
- [68] Liu X D, Jiao W X, Lei M, et al. Crown-ether functionalized fullerene as a solution-processable cathode buffer layer for high performance perovskite and polymer solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9278-9284.
- [69] Liu C, Wang K, Yi C, et al. Efficient perovskite hybrid photovoltaics via alcohol-vapor annealing treatment [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(1): 101-110.
- [70] Xue Q F, Hu Z C, Liu J, et al. Highly efficient fullerene/perovskite planar heterojunction solar cells via cathode modification with an amino-functionalized polymer interlayer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(46): 19598-19603.
- [71] Min J, Zhang Z G, Hou Y, et al. Interface engineering of perovskite hybrid solar cells with solution-processed perylene-diimide heterojunctions toward high performance[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(1): 227-234.
- [72] Zhang Z G, Qi B, Jin Z, et al. Perylene diimides: A thickness-insensitive cathode interlayer for high performance polymer solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(6): 1966-1973.
- [73] Qian M, Li M, Shi X B, et al. Planar perovskite solar cells with 15.75% power conversion efficiency by cathode and anode interfacial modification [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(25): 13533-13539.
- [74] Li C, Wang F Z, Xu J, et al. Efficient perovskite/fullerene planar heterojunction solar cells with enhanced charge extraction and suppressed charge recombination[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(21): 9771-9778.
- [75] Chen C C, Bae S H, Chang W H, et al. Perovskite/polymer monolithic hybrid tandem solar cells utilizing a low-temperature, full solution process[J]. *Materials Horizons*, 2015, 2(2): 203-211.
- [76] Chang C Y, Huang W K, Wu J L, et al. Room-temperature solution-processed n-doped zirconium oxide cathode buffer layer for efficient and stable organic and hybrid perovskite solar cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2016,

- 28(1): 242-251.
- [77] Chang C Y, Chang Y C, Huang W K, et al. Enhanced performance and stability of semitransparent perovskite solar cells using solution-processed thiol-functionalized cationic surfactant as cathode buffer layer[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(20): 7119-7127.
- [78] Jiang L L, Cong S, Lou Y H, et al. Interface engineering toward enhanced efficiency of planar perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(1): 217-222.
- [79] Chen C W, Kang H W, Hsiao S Y, et al. Efficient and uniform planar-type perovskite solar cells by simple sequential vacuum deposition[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(38): 6647-6652.
- [80] Liu X D, Lei M, Zhou Y, et al. High performance planar $p-i-n$ perovskite solar cells with crown-ether functionalized fullerene and LiF as double cathode buffer layers[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(6): 063901.
- [81] Sun K, Chang J J, Isikgor F H, et al. Efficiency enhancement of planar perovskite solar cells by adding zwitterion/LiF double interlayers for electron collection[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(3): 896-900.
- [82] Zhu Z, Chueh C C, Lin F, et al. Enhanced ambient stability of efficient perovskite solar cells by employing a modi-

Cathode Buffer Layer for Improving Photovoltaic Performance of Planar $p-i-n$ Perovskite Solar Cells

LIU Xiao-dong¹, LI Yong-fang^{1,2*}

(1. *Laboratory of Advanced Optoelectronic Materials, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China*; 2. *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: Organic/inorganic hybrid metal halide perovskite semiconductor materials have drawn great attention for the application in solar cells in recent years because of their combined superior photoelectrical properties of inorganic semiconductors (with high dielectric constant and high charge carriers mobility) and organic semiconductors (with good solution processability and high absorbance). The power conversion efficiency (PCE) of the organometal halide perovskite solar cells (pero-SCs) based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ has been increased dramatically in a few years from 3.8% to a certified 22.1%, primarily owing to the development of new interfacial materials, careful optimization of morphology and perovskite crystallization processes of the active layers and the device architecture. Among the optimization strategies, interface engineering plays a vital role in improving photovoltaic performance of the pero-SCs.

Organometal halide perovskite material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ was first used in solar cells in 2009 as sensitizer in dye-sensitized solar cells with a PCE of 3.81%, and then the PCE was improved to 6.54% in 2011. However, the stability of the solar cells with a liquid electrolyte is very poor due to the easy decomposition of the perovskite in the liquid electrolyte. In 2012, spiro-MeOTAD was used as a solid hole transporting layer on the perovskite layer instead of liquid electrolyte, and all solid state pero-SCs were fabricated. The solid state pero-SCs based on mesoporous TiO_2 electrode showed higher PCE of 9.7% with much improved stability. Later, the planar structured pero-SCs were developed with the dense planar electrode as a cathode. Now the planar structured pero-SCs can be classified into planar $n-i-p$ pero-SCs with a cathode buffer layer (CBL) on a transparent electrode and $p-i-n$ pero-SCs with an anode buffer layer on a transparent electrode.

In this review article, we summarized the latest development of CBLs for highly efficient and stable planar $p-i-n$ pero-SCs. The CBL materials can be divided into inorganic metal oxides, metals or metal salts, and n-type organic semiconductor materials according to the types of materials. And the types of the CBLs can be classified into single CBL, double CBLs, and hybrid CBL according to the CBL composition. The effects of the CBLs on the photovoltaic performance and device stability of the pero-SCs were reviewed systematically. Finally, we summarized the effects of CBL on the improvements of device efficiency and stability as well as the requirements for an ideal CBL. We hope that the properties and requirements of the ideal CBLs we summarized in this article will provide guidance for the future molecular design of cathode interfacial materials.

Key words: planar $p-i-n$ perovskite solar cells; cathode buffer layers; efficiency and stability; organic/inorganic hybrid metal halide perovskite semiconductor materials