

综述

## 钙钛矿太阳能电池中的缓冲层研究进展\*

陈永亮<sup>1)2)</sup> 唐亚文<sup>1)3)</sup> 陈沛润<sup>1)2)</sup> 张力<sup>1)2)</sup> 刘琪<sup>3)</sup>  
赵颖<sup>1)2)</sup> 黄茜<sup>1)2)†</sup> 张晓丹<sup>1)2)</sup>

1) (南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

2) (天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300071)

3) (安徽工程大学, 芜湖 241000)

(2020年4月13日收到; 2020年4月27日收到修改稿)

基于钙钛矿材料优异的光电特性, 钙钛矿太阳能电池的转换效率迅速提高. 但制约钙钛矿太阳能电池性能的因素依然存在, 例如: 界面问题、稳定性问题等. 通过在载流子传输层/电极及载流子传输层/光吸收层之间引入能带结构合适的缓冲层, 可有效改善界面间的能带失配、载流子复合及化学反应等问题, 进而提高钙钛矿电池中的电荷分离及收集效率, 实现界面及稳定性问题的有效改善. 本文总结了当前钙钛矿太阳能电池中引入的缓冲层材料, 全面分析了不同缓冲层材料钝化空穴传输层/阳极、电子传输层/阴极、空穴传输层/吸收层及电子传输层/吸收层间界面的机理, 对比了不同缓冲层材料对电池性能的影响, 总结了缓冲层材料在钙钛矿电池中的作用, 最后指出了钙钛矿电池中各界面缓冲层材料的研究趋势及发展方向.

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池, 界面, 稳定性, 缓冲层**PACS:** 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj**DOI:** 10.7498/aps.69.20200543

## 1 引言

近年来, 世界经济、工业蓬勃发展, 对于能源的需求也愈加旺盛. 煤炭、石油、天然气等不可再生能源随着人类的开采已经越来越少, 作为可再生能源之一的太阳能具有清洁、无污染、可再生等特点, 正处于蓬勃发展时期. 其中钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs) 因其制备工艺简单、成本低、效率高、对环境的负面影响小等优势<sup>[1-3]</sup>, 受到国内外众多科研工作者的青睐. 得益于钙钛矿材料具有带隙可调、较高的光吸收系数、长载流子传输距离和高缺陷态容忍度等优良特性<sup>[4-7]</sup>, 钙

钛矿太阳能电池在短短 10 年的时间内, 能量转换效率(power conversion efficiency, PCE) 由 3.8%<sup>[8]</sup> 迅速提升至 25.2%<sup>[9]</sup>. 而随着钙钛矿材料自身特性的不断完善, 各功能层之间的界面匹配问题<sup>[10]</sup>, 以及因此而引起的稳定性等问题<sup>[11,12]</sup> 逐渐凸显出来.

钙钛矿太阳能电池的结构包括钙钛矿吸收层(perovskite light absorbing layer)、电子传输层(electron transport layer, ETL)、空穴传输层(hole transport layer, HTL)、透明电极(Indium tin oxide, ITO)、金属电极(Au) 五部分, 如图 1(a) 所示. 太阳光从透明电极方向照射进入钙钛矿吸收层, 吸收层受激产生电子空穴对, 并扩散至界面处分离形成自由电子和空穴, 后经电子/空穴传

\* 国家重点研发计划(批准号: 2018YFB1500104)、天津市自然科学基金(批准号: 15JCYBJC21200)、天津市军民融合项目(批准号: 18ZXJMTG00220)、高等学校学科创新引智计划(批准号: B16027)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 63191101)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn

输层传输至相应电极完成收集. 常规的钙钛矿太阳能电池各功能层能级如图 1(b) 所示, 电子传输路径为: Perovskite  $\rightarrow$  ETL  $\rightarrow$  ITO, 以钙钛矿材料  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  为例, 其导带能级为  $-3.7\text{ eV}$ , 以常用的电子传输层材料  $\text{SnO}_2$  为例, 其导带能级为  $-4.2\text{ eV}$ , ITO 电极的功函数为  $-4.7\text{ eV}$ ; 空穴传输路径为: Perovskite  $\rightarrow$  HTL  $\rightarrow$  Au, 钙钛矿材料  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  的价带能级为  $-5.4\text{ eV}$ , 以常用的空穴传输层材料 Spiro-OMeTAD 为例, 其价带能级为  $-5.22\text{ eV}$ , Au 电极的功函数为  $-5.1\text{ eV}$ ; 显然, 在光吸收层/载流子传输层、载流子传输层/电极之间存在一定的能级势垒, 阻碍了电池性能的进一步提升. 在光吸收层/载流子传输层、载流子传输层/电极 4 个界面之间引入能级合适的缓冲层, 可以降低能级势垒, 促进能级匹配, 提高载流子抽取效率, 同时还起到钝化界面缺陷态、保护光吸收层、抑制水分子、氧气对电池氧化分解的作用, 对同步提高光电转换效率与稳定性起到至关重要的作用 [13–45].

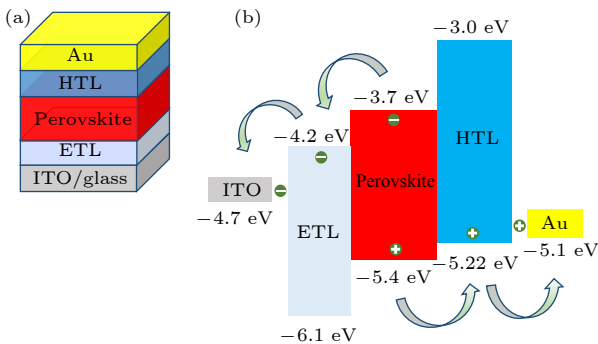


图 1 钙钛矿太阳能电池的结构图和能级图 (a) 结构图; (b) 能级图  
Fig. 1. Structure and energy band diagram of perovskite solar cell: (a) Structure; (b) Energy band diagram.

在钙钛矿太阳能电池中, 根据缓冲层所处位置不同可分为空穴传输层与阳极之间的缓冲层、电子传输层与阴极之间的缓冲层、空穴传输层与吸收层之间的缓冲层、电子传输层与吸收层之间的缓冲层四种. 为满足不同的需求, 已有多种缓冲层材料应用于钙钛矿太阳能电池中, 如  $\text{Cu}_2\text{O}$  [13]、 $\text{NiO}$  [14,15]、 $\text{AZO}$  [16]、 $\text{TiO}_2$  [17]、 $\text{TNGO}$  [18,33]、 $\text{PCBM}$  [19] 和  $\text{PEI}$  [20] 等. 本文就钙钛矿太阳能电池中不同界面之间的缓冲层做了系统的总结归纳, 分析了不同缓冲层材料在电池中发挥的作用, 并展望了其在高效钙钛矿太阳能电池中的应用前景.

## 2 空穴传输层与阳极之间的缓冲层

空穴传输层与阳极之间缓冲层的主要作用是阻挡电子向金属阳极方向迁移, 减少界面复合, 促进空穴传输; 此外, 还可以防止电极离子迁移破坏吸收层, 提高电池的稳定性. 目前, 文献中报道的应用于空穴传输层与阳极之间的缓冲层有  $\text{Cu}_2\text{O}$  [13]、 $\text{NiO}$  [14,15]、 $\text{MoO}_x$  [21] 等, 它们的能带结构如图 2 所示. 理论分析表明, 应用于空穴传输层与阳极之间的缓冲层的价带能级应与空穴传输层的价带接近. 常用的空穴传输层为 Spiro-OMeTAD, 其价带能级为  $-5.22\text{ eV}$ , 而  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{MoO}_x$  三种材料的价带均接近  $-5.22\text{ eV}$ ; 其中  $\text{Cu}_2\text{O}$  的空穴迁移率约  $60.5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\text{MoO}_x$  约  $7.8\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  均远高于 Spiro-OMeTAD 的空穴迁移率  $1.6\times 10^{-4}$ – $1.6\times 10^{-3}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 且两者均为金属氧化物, 化学性质稳定, 作为缓冲层既有利于空穴传输也可提高电池稳定性;  $\text{NiO}$  的空穴迁移率与 Spiro-OMeTAD 相近, 在促进空穴传输方面不如  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{MoO}_x$ , 但它的带隙宽, 导带能级高于钙钛矿和空穴传输层导带能级, 可抑制载流子复合.

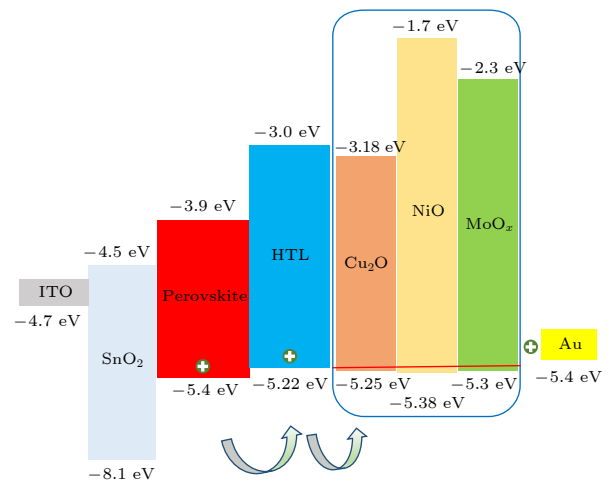


图 2 空穴传输层与阳极之间的缓冲层能级图  
Fig. 2. Energy level diagram of the buffer layer between the hole transport layer and the anode.

2016 年, 德国柏林亥姆霍兹材料与能源中心硅光电研究所的 Bernd 等采用热蒸发法制备了  $\text{MoO}_x$ , 并应用于钙钛矿/硅异质结叠层太阳能电池中.  $\text{MoO}_x$  作为钙钛矿顶电池中的缓冲层, 厚度只有  $27\text{ nm}$ , 在不影响透过的前提下, 可以有效保护后续溅射 ITO 透明电极过程中对钙钛矿吸收层的

破坏, 最终获得了 19.9% 的叠层电池效率<sup>[21]</sup>. 同年, 伊朗塔比阿特莫达勒斯大学 Nejangd 等<sup>[22]</sup> 采用磁控溅射法制备了均匀致密且完全覆盖钙钛矿吸收层的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜作为空穴传输层, 获得了 PCE 为 8.93% 的单结钙钛矿太阳电池.  $\text{Cu}_2\text{O}$  的光电特性引起科研工作者的关注<sup>[23,24]</sup>, 2018 年, 台湾成功大学 Chen 等<sup>[13]</sup> 采用离子束溅射法, 通过调节  $\text{O}_2$  的引入量来控制  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  复合薄膜组分的比例, 首次制备了以  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  为缓冲层的钙钛矿太阳电池. 电池结构为 FTO/ $\text{TiO}_2$ /Perovskite/Spiro-OMeTAD/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ , 通过调整  $\text{O}_2$  的引入量, 得到了厚度为 20 nm, 方块电阻为  $83 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ , 空穴迁移率高达  $60.5 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  复合薄膜缓冲层材料. 钙钛矿吸收层在受到光照时吸收光子产生电子空穴对, 电子和空穴分别经由电子传输层  $\text{TiO}_2$  和空穴传输层 Spiro-OMeTAD 被 FTO 电极和 Ag 电极所收集.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  缓冲层具有高达  $60.5 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  的空穴迁移率, 远高于 Spiro-OMeTAD 的  $1.6\times 10^{-4}$ — $1.6\times 10^{-3} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  空穴迁移率, 因此  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  缓冲层的引入进一步减少了空穴的传输时间, 降低了光生载流子的非辐射复合几率, 促进了空穴的有效传输. 与没有  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  缓冲层的对照组电池相比, 引入了  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  缓冲层的钙钛矿电池的 PCE 由 13.97% 显著提升至 17.11%. 由于引入的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  缓冲层为无机氧化物, 相比于有机物具有更佳稳定性, 减缓了环境中的水分等对空穴传输层、钙钛矿吸收层的破坏, 提高了电池的稳定性.

2019 年, 宁波大学朱跃进课题组<sup>[14]</sup> 为降低钙钛矿太阳电池的制造成本提高市场竞争力, 采用碳作电极制备了无空穴传输层的钙钛矿太阳电池. 其电池结构为: FTO/ $\text{TiO}_2$ /Perovskite/C, 但电池迟滞现象明显, 最高的 PCE 仅为 10.5%. 为改善碳电极钙钛矿太阳电池性能, 在碳电极和钙钛矿吸收层之间旋涂了一层 NiO 作为空穴传输层和缓冲层, 并优化了 NiO 溶液的浓度. 以 NiO 为空穴传输层和缓冲层的钙钛矿太阳电池结构为: FTO/ $\text{TiO}_2$ /perovskite/NiO/C, 其中 NiO 的导带底  $-1.70 \text{ eV}$  高于钙钛矿的导带底  $-3.93 \text{ eV}$ , 可有效抑制电子从钙钛矿吸收层向碳电极传输, 减少载流子复合; NiO 的价带顶  $-5.38 \text{ eV}$  低于碳电极的价带顶  $-5.0 \text{ eV}$  且与钙钛矿的价带顶  $-5.43 \text{ eV}$  接近, 在空穴传输路径上, 形成了梯度能级, 促进了载流子

抽取, 减少了钙钛矿/碳电极界面复合, 提高了电池的性能. 最终, 具有 NiO 缓冲层的电池 PCE 明显高于不含 NiO 缓冲层的电池, 如图 3 所示, 其中具有 NiO 缓冲层的电池最高 PCE 可达 13.6%. 但 NiO 的空穴迁移率较低, 进一步优化时可考虑通过掺杂<sup>[25]</sup> 等方法, 提高 NiO 的空穴迁移率, 进而提升电池性能.

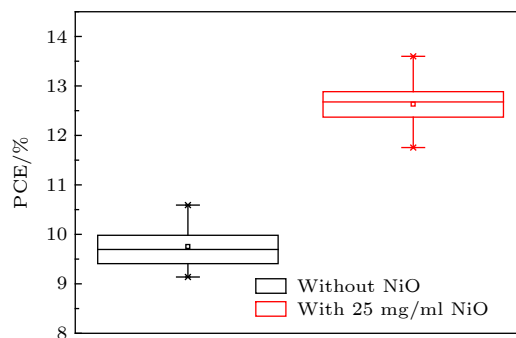


图 3 有无浓度  $25 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  NiO 缓冲层的 50 个单独钙钛矿太阳电池的 PCE 分布图<sup>[14]</sup>

Fig. 3. PCE distribution of 50 individual PSCs with and without  $25 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  NiO buffer layer<sup>[14]</sup>.

### 3 电子传输层与阴极之间的缓冲层

电子传输层与阴极之间的缓冲层一方面可以使电子传输路径上的能级更加匹配, 加快电子抽取和传输, 钝化界面缺陷态, 减少界面复合电流; 另一方面, 还可以起到保护钙钛矿吸收层的作用, 进而提高电池稳定性. 目前, 文献中报道的应用于电子传输层和阴极之间的缓冲层有 AZO<sup>[16]</sup>、PEI<sup>[20]</sup>、TPBi<sup>[26]</sup> 和  $\text{Zr}(\text{AC})_4$ <sup>[30]</sup> 等, 它们的能带结构如图 4 所示. 从能级来看, 可作为电子传输层与阴极之间的缓冲层材料的导带能级应介于电子传输层导带能级与阴极功函数之间, 以形成能级梯度. 在倒结构钙钛矿太阳电池中, 以 PCBM 电子传输层为例, 缓冲层材料的导带能级应接近  $-4.2 \text{ eV}$ , AZO、PEI 和  $\text{Zr}(\text{AC})_4$  的导带能级均接近  $-4.2 \text{ eV}$ . 由于不同的阴极材料功函数不同, 从电池整体能级匹配分析 AZO 和 PEI 对于以 ITO 为阴极的钙钛矿电池能级更加匹配,  $\text{Zr}(\text{AC})_4$  缓冲层则适用于以 Au 为阴极的钙钛矿电池; 而 TPBi 作为缓冲层的作用则更倾向于钝化缺陷, 减少漏电流.

2017 年, 台湾义守大学 Shui Hsiang Su 课题组<sup>[26]</sup> 通过热蒸发法把 TPBi[1, 3, 5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯] 沉积在 PCBM(苯基  $\text{C}_{61}$ -

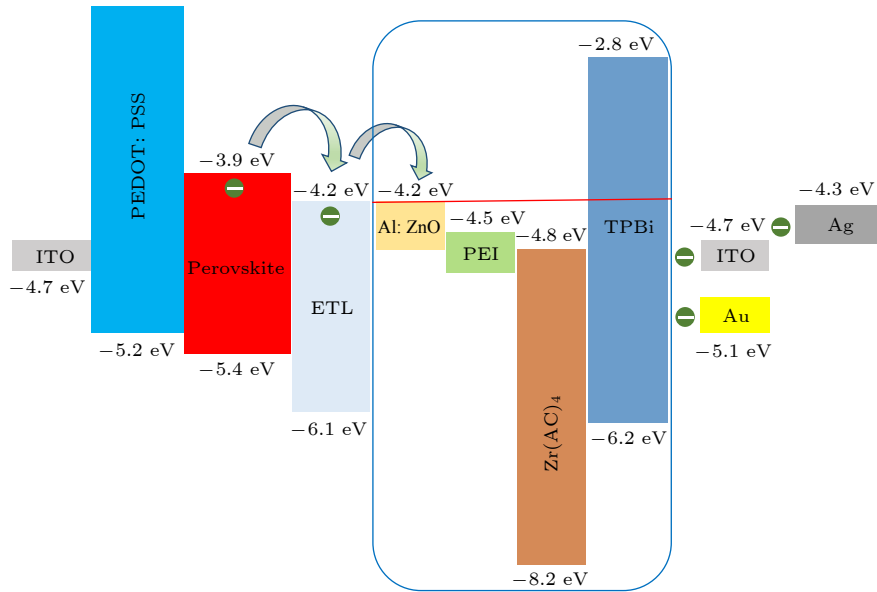


图 4 电子传输层与阴极之间的缓冲层能级图

Fig. 4. Energy level diagram of the buffer layer between the electron transport layer and the cathode.

丁酸甲酯) 上, 制备了结构为 Glass/ITO/PEDOT: PSS/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/TPBi/Ag 的钙钛矿太阳能电池, 并对 TPBi 缓冲层厚度进行了优化。图 5(a) 和图 5(b) 为不同 TPBi 缓冲层厚度钙钛矿太阳能电池的 *I-V* 和 EQE 图, 如图所示, 当 TPBi 缓冲层厚度为 3 nm 时, 在 350—800 nm 波长范围内量子效率可达 42%。研究发现, 当 TPBi 缓冲层厚度小于 3 nm 时, 较薄的缓冲层不能完全覆盖 PCBM 界面的缺陷; 而较厚的缓冲层则可能导致能级失配 [26]。通过比较引入 TPBi 缓冲层后 MAPbI<sub>3</sub>, MAPbI<sub>3</sub>/PCBM, MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/TPBi 的表面形貌及表面粗糙度, 发现插入 TPBi 使得界面更加平滑, 由于 TPBi 具有较高的电子迁移率且是小分子, 可以有效填充 PCBM 层的针孔, 减小漏电流、接触电阻和载流子复合几率 [26]。当引入 TPBi 缓冲层后, 钙钛矿电池的 FF、PCE、*J*<sub>sc</sub>、*V*<sub>oc</sub> 参数分别由 51.66%、4.65%、10.15 mA/cm<sup>2</sup>、0.89 V 提升至 64.69%、7.81%、13.44 mA/cm<sup>2</sup>、0.90 V, 提高了电池性能。

2016 年, 斯坦福大学 Michael D. McGehee 课题组 [16] 制备了经溶液处理的 ZnO 纳米颗粒, 并将其作为缓冲层应用于倒结构的半透明钙钛矿电池中。ZnO 纳米颗粒缓冲层避免了后续溅射 ITO 电极对钙钛矿吸收层的破坏, 但 ZnO 与 ITO 功函数失配, 在它们的界面之间存在较大的能级势垒, 阻碍了电子的抽取。为了解决这一问题, 采用

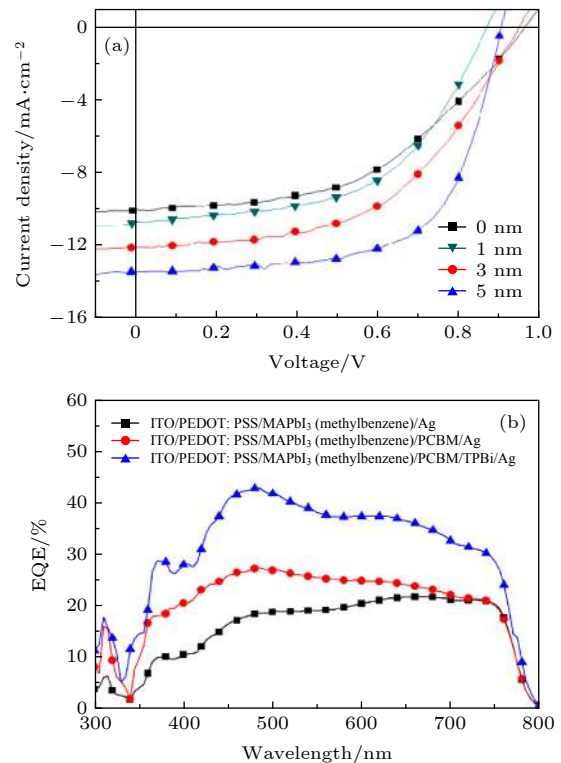


图 5 不同 TPBi 缓冲层厚度钙钛矿太阳能电池 *I-V* 图及不同结构电池的 EQE 图 [26] (a) *I-V* 图; (b) EQE 曲线

Fig. 5. *I-V* diagram of perovskite solar cell with different TPBi buffer layer thickness and different structure cell EQE diagram [26]: (a) *I-V* diagram; (b) EQE diagram.

了 Al 掺杂 (2 mol%) 的 ZnO 来消除电子抽取障碍。掺杂 Al 的 ZnO 纳米粒子, 即 AZO 的功函数与 ITO 电极更匹配, 更有利于电子抽取。研究表

明 AZO 缓冲层不仅保护了后续溅射 ITO 电极对钙钛矿吸收层的破坏、阻止了室外环境中水蒸气、氧气与钙钛矿吸收层发生分解反应, 还消除了它与 ITO 电极之间的能级势垒, 促进了载流子的抽取. 最终, 获得了 PCE 达 12.3% 且稳定性提高的倒结构半透明钙钛矿太阳电池 [16].

此外, 有报道发现吸收层离子或元素可以扩散到电极材料, 尤其是在高温情况下, 这严重影响了电池的性能 [27–29], 在电极材料和电荷传输层之间插入缓冲层可以有效缓解这种情况. 2012 年, 北京

交通大学梁春军课题组 [30] 制备了以  $Zr(Ac)_4$  为缓冲层的钙钛矿太阳电池, 电池结构为 ITO/NiO/Perovskite/PCBM/ $Zr(Ac)_4$ /Au; 其中,  $Zr(Ac)_4$  缓冲层由旋涂法制备, 厚度为 2 nm, 介于电子传输层和金属阳极之间.  $Zr(Ac)_4$  的价带顶达 -8.2 eV, 可以有效阻挡空穴, 减少电子空穴对在界面处的复合. 采用 AFM(原子力显微镜) 对结构 Perovskite/PCBM 和 Perovskite/PCBM/ $Zr(Ac)_4$  的表面形貌进行了测试分析, 如图 6(a) 和图 6(b) 所示, RMS 由 1.73 nm 降低到 1.54 nm, 表明  $Zr(Ac)_4$  对

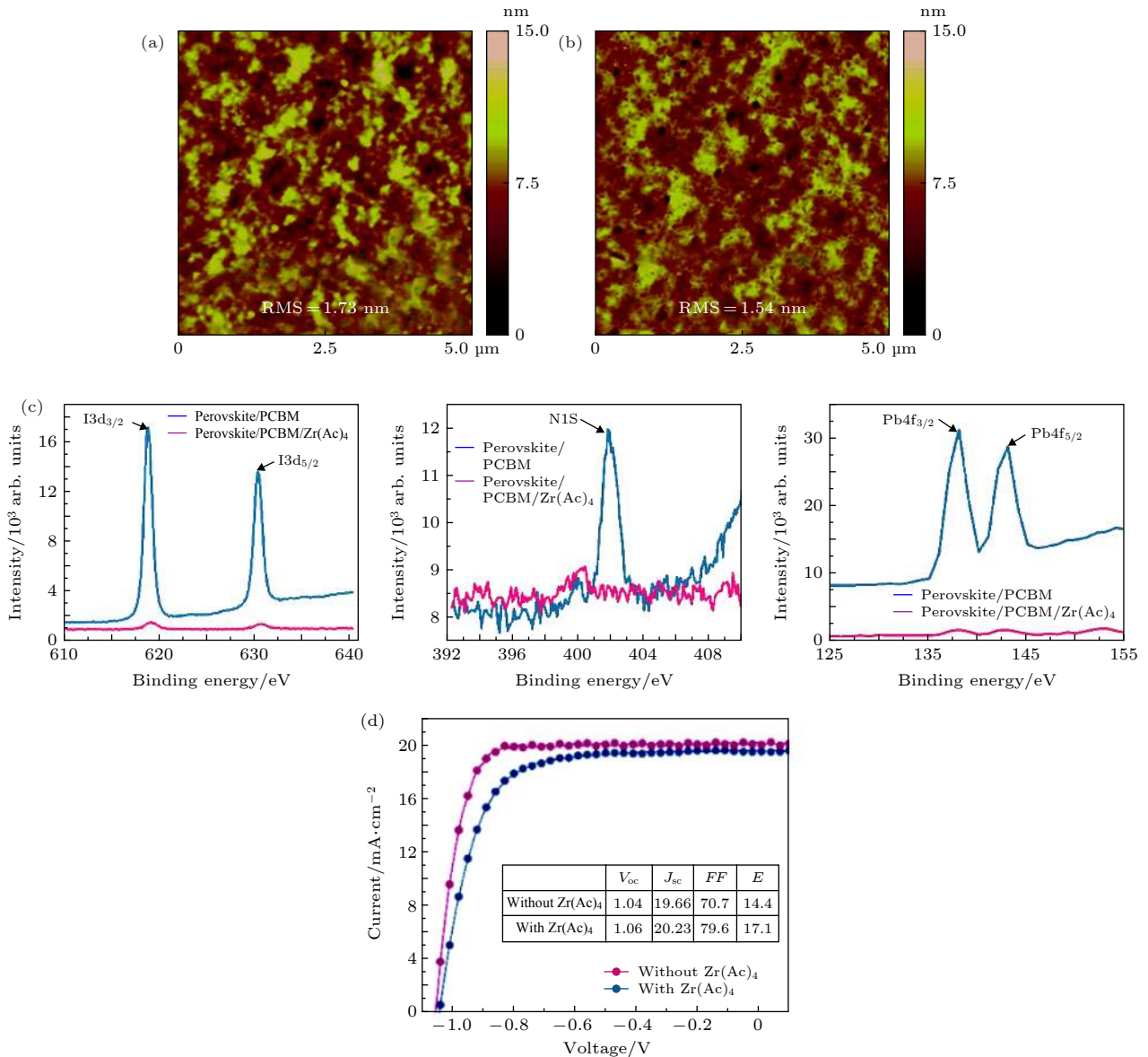


图 6 Perovskite/PCBM 和 Perovskite/PCBM/ $Zr(Ac)_4$  薄膜的 AFM 图及其表面 I、N、Pb 元素含量的 XPS 图谱; 有无  $Zr(Ac)_4$  缓冲层钙钛矿太阳电池的最优电池  $J-V$  图 [30] (a) Perovskite/PCBM; (b) Perovskite/PCBM/ $Zr(Ac)_4$ ; (c) XPS 图谱; (d)  $J-V$  图

Fig. 6. AFM diagram of Perovskite/PCBM and Perovskite/PCBM/ $Zr(Ac)_4$  films and XPS spectra showing the different amount of I, N and Pb elements on the films surface; the  $J-V$  characteristics of the optimized device perovskite solar cell with and without  $Zr(Ac)_4$  buffer layer [30]: (a) Perovskite/PCBM; (b) Perovskite/PCBM/ $Zr(Ac)_4$ ; (c) XPS spectra; (d)  $J-V$  diagram.

PCBM 的表面形貌几乎没有影响, 相对平滑的表面有利于载流子的抽取. 阻抗谱测试可知, 具有  $Zr(Ac)_4$  缓冲层的电池并联电阻大, 漏电流小.  $Zr(Ac)_4$  缓冲层的加入明显改善了电池的滞后效应, 具有  $Zr(Ac)_4$  缓冲层的电池正反扫曲线几乎重合. 应用 XPS 对结构 Perovskite/PCBM 和 Perovskite/PCBM/ $Zr(Ac)_4$  表面 3 nm 范围内的 I、N、Pb 元素含量进行了检测, 结果发现结构 Perovskite/PCBM 表面 XPS 谱 I、N、Pb 元素峰值强度远高于结构 Perovskite/PCBM/ $Zr(Ac)_4$  表面, 如图 6(c) 所示, 这表明  $Zr(Ac)_4$  缓冲层可以有效抑制钙钛矿中离子、分子向 PCBM 层及电极材料的迁移, 提高电池的稳定性. 基于以上所述方面的改善, 电池的 FF 和 PCE 由无  $Zr(Ac)_4$  缓冲层时的 70.7% 和 14.4% 提高到有  $Zr(Ac)_4$  缓冲层时的 79.6% 和 17.1%<sup>[30]</sup>, 如图 6(d) 所示, 电池的性能明显提升.

近年来, 随着刚性衬底钙钛矿电池效率的显著提升, 科研人员开始把研究方向转移到柔性钙钛矿

电池. 柔性太阳电池具有重量轻、可穿戴、成本低等优势<sup>[31,32]</sup>, 发展潜力巨大, 但柔性衬底只能承受有限的温度, 为此对柔性钙钛矿电池各层材料及其沉积工艺提出了更高的要求. 2019 年, 北京大学曲波课题组<sup>[20]</sup>优化了 PEI 缓冲层浓度 (0.1 mg/ml), 并采用低温 (小于 100 °C) 工艺制备了基于刚性衬底和柔性衬底 PCE 分别为 19.36% 和 16.81% 的钙钛矿太阳电池. 其中钙钛矿电池的结构为 ITO/PEI/ $SnO_2$ / $CH_3NH_3PbI_3$ /Spiro-OMeTAD/Ag. 通过旋涂法把 PEI 缓冲层旋涂到 ITO 电极上降低了界面的功函数, 使得 ITO 与  $SnO_2$  电子传输层间的能级更加匹配. 此外, 对于柔性钙钛矿电池, 自组装的 PEI 还可以保护弯曲时脆弱的 ITO 电极. ITO 电极和 PEI 之间的亲和力使应力分散并减少了 ITO 上形成的裂缝, 提高了电池的稳定性. AFM 测试发现, 如图 7(a) 和图 7(b) 所示, 旋涂 PEI 后 RMS 由 2.88 nm 减小至 1.94 nm, 表明 PEI 在一定程度上可以填充 ITO 的缺陷, 平滑界面. 稳态光致发光 (PL) 光谱显示, 如图 7(c) 所示, 在波长

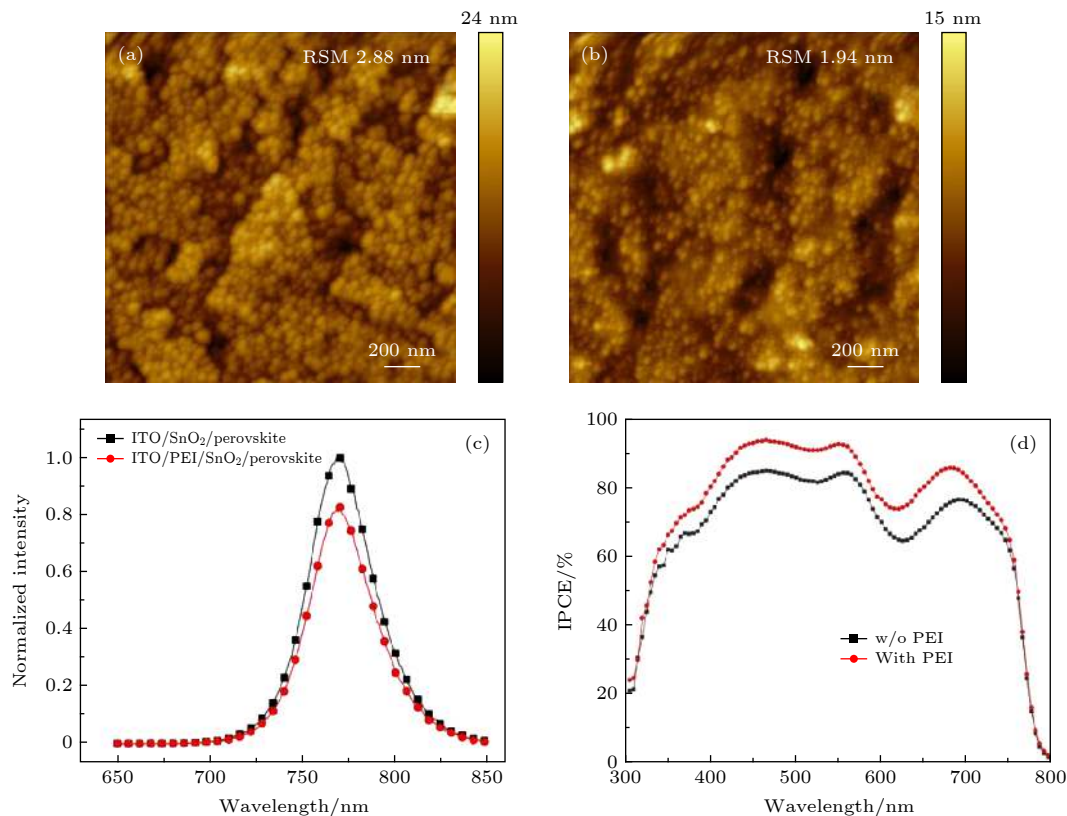


图 7 ITO/ $SnO_2$ /perovskite 与 ITO/PEI/ $SnO_2$ /perovskite 的 AFM 图、PL 图及有无 PEI 缓冲层最优电池的入射光子-电流转换效率图 (IPCE)<sup>[20]</sup> (a) ITO/ $SnO_2$ /perovskite; (b) ITO/PEI/ $SnO_2$ /perovskite; (c) PL 图; (d) IPCE 图

Fig. 7. The AFM images and the steady state PL spectra of ITO/PEI/ $SnO_2$ /perovskite and ITO/ $SnO_2$ /perovskite, and the IPCE spectra of the champion devices with and without PEI buffer layer<sup>[20]</sup>: (a) ITO/ $SnO_2$ /perovskite; (b) ITO/PEI/ $SnO_2$ /perovskite; (c) PL spectra; (d) IPCE spectra.

770 nm 处 ITO/PEI/SnO<sub>2</sub>/perovskite 的 PL 强度要小于 ITO/SnO<sub>2</sub>/perovskite 的 PL 强度. 入射光子-电流转换效率图 (IPCE) 表明, 如图 7(d) 所示, 具有 PEI 的电池积分电流值可达 20.88 mA/cm<sup>2</sup>, 高于无 PEI 的电池积分电流值 18.90 mA/cm<sup>2</sup>, 表明 PEI 可以有效地提高电荷从钙钛矿向 ITO 电极的传输并减小载流子复合. 对电池的稳定性进行测试, 在经 100 次弯曲和在室外环境中保存 80 天后, 具有 PEI 缓冲层的电池效率依然可以分别达到其初始值的 85% 和 90%, 明显优于无 PEI 缓冲层的电池, 表明 PEI 缓冲层对提高电池稳定性的促进作用.

#### 4 空穴传输层与吸收层之间的缓冲层

空穴传输层和吸收层之间的缓冲层的主要作用有在空穴传输路径上形成能级梯度, 促进空穴传输; 宽带隙的缓冲层材料还可以有效抑制电子向阳极方向迁移, 钝化界面的缺陷态, 减少载流子复合; 抑制金属离子迁移, 保护钙钛矿吸收层. 从能级上看, 如图 8 所示, 较为理想的缓冲层材料的价带能级应介于空穴传输层价带能级和吸收层价带能级之间. 文献中所报道的缓冲层材料有 GO<sup>[18,33]</sup>(氧化石墨烯)、MoS<sub>2</sub> QDs:f-RGO<sup>[36]</sup> 复合材料等. 对于常规的钙钛矿吸收层和空穴传输层而言, GO 的能级较为合适, 且化学性质稳定; MoS<sub>2</sub> QDs 的带隙宽, 可抑制吸收层电子向空穴传输层的迁移, 二维的 f-RGO 则可以填充 MoS<sub>2</sub> QDs 层的缺陷态, 减少载流子复合, 两者构成的 MoS<sub>2</sub> QDs:f-RGO 复合双

层缓冲层可有效阻挡电子迁移、减少复合电流.

2016 年, 日本京都大学 Kazunari Matsuda 课题组<sup>[33]</sup>制备了单壁碳纳米管 (SWNT), 其导电性高、稳定性优异, 在波长 550 nm 处具有 70% 的透过率, 并将其作为空穴传输层材料制备了钙钛矿太阳能电池. 单壁碳纳米管 (SWNT) 的导带底能级 (约 -4.1 eV) 低于钙钛矿的导带底能级 (-3.9 eV), 在多孔 SWNT 网络中容易产生漏电流及较大的界面载流子复合, 降低短路电流和开路电压. 为解决这一问题, 在 SWNT 上旋涂了一层带隙更大的氧化石墨烯 (GO) 作为缓冲层, GO 渗透到 SWNT 中构成了 SWNT/GO 复合层, 使得能级更加匹配, 有效的阻挡了电子向阳极迁移、抑制了阳极处的载流子复合. 随后, 又加入了高稳定性的 PMMA, 并优化了 PMMA 的厚度, PMMA 进一步抑制了载流子复合, 而且还阻挡了水分、氧气对钙钛矿吸收层的破坏, 提高了电池的稳定性. SWNT 作为空穴传输层, 有效地将载流子抽取、传输至阳极, GO 则阻挡了电子向阳极材料的迁移, 抑制了界面复合, PMMA 进一步提高了电池的稳定性. 最终, 得到了 PCE13.3% 且稳定性提高的钙钛矿太阳能电池<sup>[33]</sup>, 优化的电池 *J-V* 及重要参数如图 9 所示. 2017 年, 希腊帕特雷大学 Panagiotis Lianos 课题组<sup>[18]</sup>为了降低钙钛矿太阳能电池的制造成本, 采用可溶性铜酞菁 (CuPc) 作空穴传输层以取代造价昂贵的 Spiro-OMeTAD, 但制备的电池性能远不及以 Spiro-OMeTAD 作空穴传输层的电池. 于是, 在钙钛矿吸收层和空穴传输层之间加入氧化石墨烯 (GO) 缓冲层来提高电池性能. 制备的电池结构为 FTO/TiO<sub>2</sub>/Perovskite/GO/CuPc/Au, GO 的导带能级 (-3.3 eV) 要高于钙钛矿吸收层的导带能级 (-3.7 eV), 插入 GO 缓冲层可以抑制电子向空穴传输层的迁移, 减少界面复合. 此外, 由于 CuPc 在氯苯中的溶解度较低<sup>[34]</sup>, 直接在钙钛矿吸收层沉积 CuPc 空穴传输层会使 CuPc 分子发生团聚, 晶界间产生针孔, Au 原子则会通过这些针孔与钙钛矿发生反应, 降低电池的稳定性. GO 缓冲层的引入可以使 CuPc 更好的成膜<sup>[35]</sup>, 抑制针孔的产生, 减少载流子传输时的漏电流, 且 GO 的疏水性还能阻挡水分子对钙钛矿的分解作用. 图 10 中 1 号、2 号、3 号和 4 号曲线分别表示结构 Glass/Perovskite, Glass/CuPc/Perovskite, Glass/CuPc/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Perovskite 和 Glass/CuPc/GO/Per

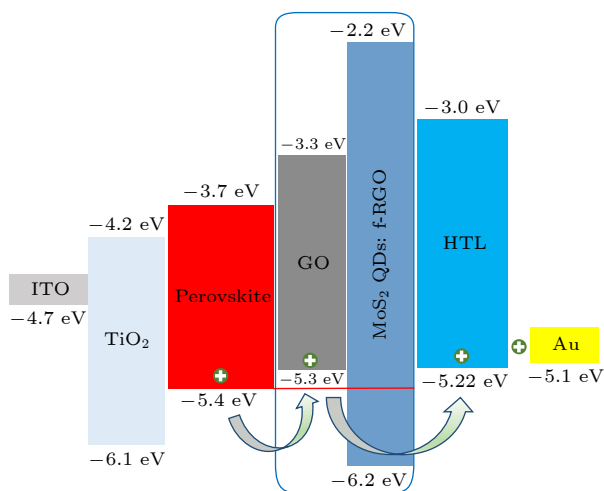


图 8 空穴传输层与吸收层之间的缓冲层能级图

Fig. 8. Energy level diagram of the buffer layer between the hole transport layer and the absorption layer.

ovskite 结构的 PL 谱. 结果表明, 插入 GO 缓冲层后, PL 谱强度显著降低, 进一步证明 GO 的引入可以加快载流子抽取, 抑制载流子复合. 最终, 得到了 PCE 达 14.4% 的钙钛矿太阳电池, 而以 Spiro-OMeTAD 作空穴传输层的对照组电池效率只有 12.5%, 有利于提高电池性能降低制造成本. 2018 年, 意大利罗马大学 Aldo Di Carlo 课题组<sup>[36]</sup>采用二硫化钼量子点和还原氧化石墨烯复合双层 (MoS<sub>2</sub> QDs:f-RGO) 作为缓冲层, 制备了钙钛矿太阳电池. 其电池结构为 FTO/TiO<sub>2</sub>/PVK/MoS<sub>2</sub> QDs:f-RGO/Spiro-OMeTAD/Au, 基于量子限域效应, 把 MoS<sub>2</sub> 量子点的导带最低能级提高到钙钛矿导带最高能级之上, 有效抑制了电子向空穴传输层和金属阳极的迁移. 且二维 f-RGO 可以填充 MoS<sub>2</sub> QDs 薄膜的针孔, 减少界面缺陷. 最终, 获得

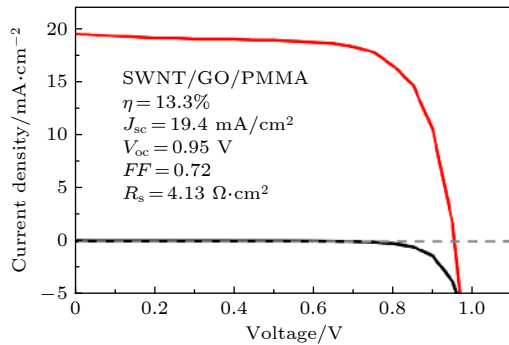


图 9 优化的 GO 作缓冲层的钙钛矿太阳电池  $J$ - $V$  及重要参数图<sup>[33]</sup>

Fig. 9. The  $J$ - $V$  characteristics of the optimized device and important parameter table of perovskite solar cell with GO buffer layer<sup>[33]</sup>.

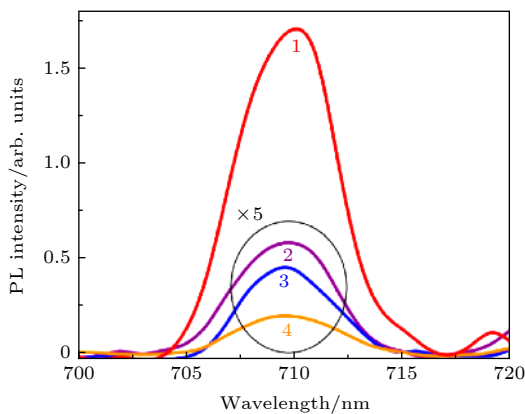


图 10 1: Glass/Perovskite; 2: Glass/CuPc/Perovskite; 3: Glass/CuPc/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Perovskite; 4: Glass/CuPc/GO/Perovskite 结构的 PL 图<sup>[18]</sup>

Fig. 10. The luminescence spectra of structure of 1: Glass/Perovskite, 2: Glass/CuPc/Perovskite, 3: Glass/CuPc/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Perovskite and 4: Glass/CuPc/GO/Perovskite<sup>[18]</sup>.

了 PCE 高达 20.12% 的钙钛矿太阳电池.

## 5 电子传输层与吸收层之间的缓冲层

电子传输层和吸收层之间的缓冲层的主要作用是在电子传输路径上形成能级梯度, 促进电子传输; 抑制金属离子迁移, 保护钙钛矿吸收层. 从能级上看, 如图 11 所示, 较为理想的缓冲层材料的导带能级应介于电子传输层导带能级和吸收层导带能级之间. 文献中所报道的缓冲层材料有 TiO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>、PCBM<sup>[41]</sup>、C<sub>60</sub>-SAM<sup>[45]</sup> 等, 对于常规的钙钛矿吸收层和电子传输层而言, PCBM、C<sub>60</sub>-SAM 的能级较为合适. PCBM 的电子迁移率高达  $4.7 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 可加快电子传输; C<sub>60</sub>-SAM 作为缓冲层除使能级匹配之外, 还可以钝化钙钛矿的缺陷态, 减少载流子复合; TiO<sub>2</sub> 作为缓冲层的主要作用在于防止 ZnO 电子传输层与钙钛矿吸收层直接接触, 避免发生质子交换反应, 进而提高电池稳定性.

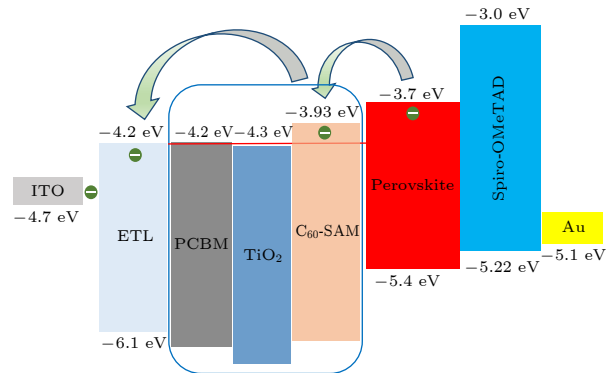


图 11 电子传输层与吸收层之间的缓冲层能级图

Fig. 11. Energy level diagram of the buffer layer between the electron transport layer and the absorption layer.

虽然在短短数年的时间内, 钙钛矿电池的效率突飞猛进, 但电池的长期稳定性<sup>[37-40]</sup> 依然限制了其性能的提升和商业化的应用. 2018 年, 希腊塞浦路斯理工大学 Stelios A. Choulis 课题组<sup>[41]</sup> 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PC[70]BM/AZO/Al 的钙钛矿太阳电池. 为研究其长期热稳定性, 采用厚度分别为 70 nm 和 200 nm 的 PCBM 作缓冲层, 对相应的电池封装后, 进行了稳定性测试. 图 12 为在 85 °C 下使用两种不同厚度的 PCBM 缓冲层加热 168 h, 基于 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 吸收层电池归一化的 V<sub>oc</sub>、J<sub>sc</sub>、FF 和 PCE. 由图可知, 薄的缓冲层电池各项参数在 24 h 后明显降低, 在 72 h 时电池各项参数趋于稳



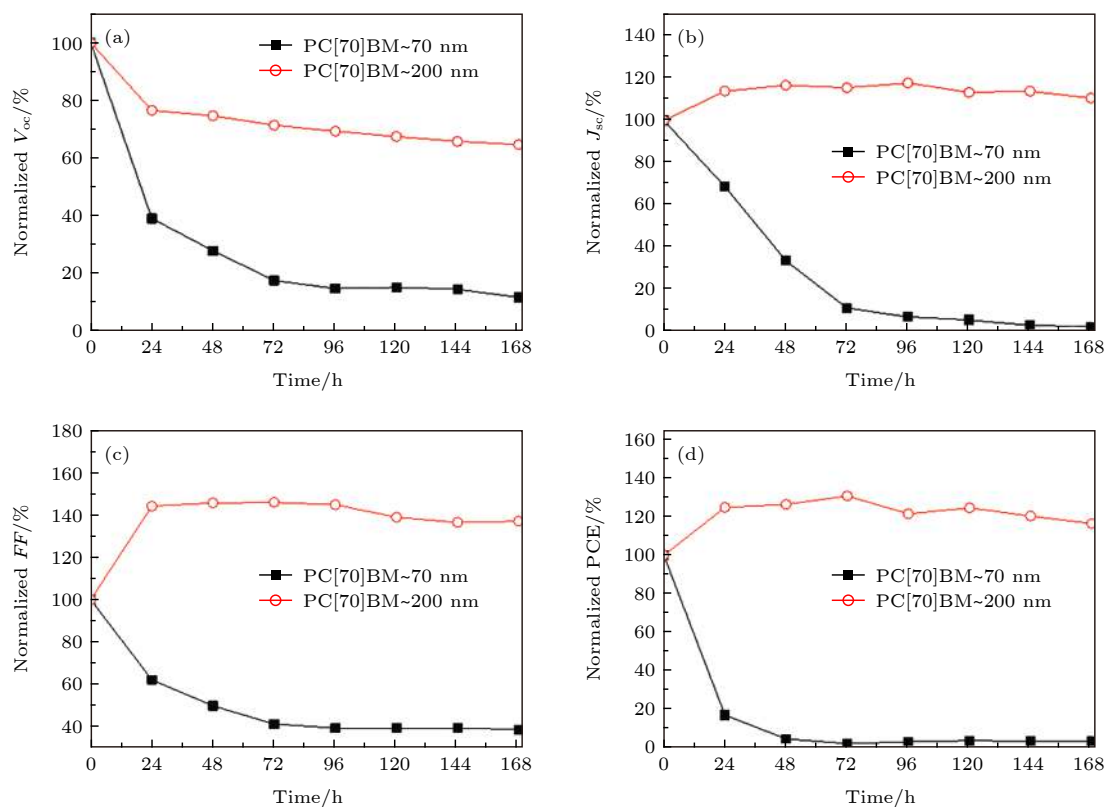


图 12 在 85 °C 下, 对两种不同厚度的 PCBM 缓冲层加热 168 小时后, 获得的基于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  吸收层钙钛矿太阳能电池归一化的  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF 和 PCE<sup>[41]</sup>

Fig. 12. After heating 168 hours of two different thicknesses of PCBM buffer at 85 °C, obtained a normalized  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF and PCE based on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  absorber layer perovskite solar cells<sup>[41]</sup>.

定, 但电池的效率降低至原来的 20% 以下. 而厚的缓冲层电池, 在 168 h 后依然保持和原来相同的效率. 较厚的缓冲层可以有效隔离  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  和 Al 电极, 防止卤素离子, 例如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$ , 迁移到 Al 电极, 发生化学反应, 降低器件稳定性. 虽然厚的缓冲层更有利于电池的长期保存, 但较厚的缓冲层限制了材料的导电性, 降低了电池的填充因子 (FF), 导致电池效率低下. 为了减小稳定性-功率转换效率的差距, 采用更加稳定的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  分子结构, 以及厚的缓冲层, 实现了无滞后、在 60 °C 手套箱环境中内 1000 h 保持电池效率降低小于 10% 的高稳定电池.

2018 年, 苏州大学李艳青课题组<sup>[17]</sup> 在低温条件下制备了高效的刚性钙钛矿太阳能电池和柔性钙钛矿电池. 制备的刚性钙钛矿太阳能电池结构为 Glass/ITO/ZnO/TiO<sub>2</sub>/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Ag. 其中, ZnO 为电子传输层; 由于 ZnO 表面具有羟基, 会和钙钛矿层发生质子交换反应而导致钙钛矿分解<sup>[42-44]</sup>, 采用低温原子层沉

积 (ALD) 法制备了一层很薄的 TiO<sub>2</sub> 作为缓冲层, 并优化了缓冲层的厚度. 优化之后的 TiO<sub>2</sub> 缓冲层厚度只有 2.8 nm, 对于光的透过没有影响. 图 13(a) 为 ITO/ZnO/TiO<sub>2</sub> ( $x$  cycle)/钙钛矿 (1 cycle  $\approx$  0.047 nm) 的 XRD 图, 由图 13(a) 可以明显的看出, 随着 TiO<sub>2</sub> 缓冲层厚度的增加, PbI<sub>2</sub> 相的峰值强度越来越低, 当 TiO<sub>2</sub> 缓冲层厚度为 2.8 nm 时, PbI<sub>2</sub> 相完全消失, 这表明 TiO<sub>2</sub> 缓冲层有效的钝化了 ZnO, 抑制了它与钙钛矿层的反应. 图 13(b) 为 ITO/ZnO/TiO<sub>2</sub> ( $x$  cycle)/钙钛矿的 PL 图, 当 TiO<sub>2</sub> 缓冲层厚度为 2.8 nm 即 60 cycle 时, PL 强度最低, 表明 TiO<sub>2</sub> 缓冲层还可以加快电子空穴对的解离, 减小界面复合. 综上, TiO<sub>2</sub> 缓冲层的引入钝化了 ZnO 表面, 提高了钙钛矿的化学稳定性, 并促进了钙钛矿更好的成膜, 减少了界面复合和漏电流. 最终, 获得了 PCE 为 18.26% 的刚性钙钛矿电池和 17.11% 柔性钙钛矿电池. 同年, 河南大学刘向阳课题组<sup>[45]</sup> 制备了采用 C<sub>60</sub> 自集成单层 (C<sub>60</sub>-SAM) 作缓冲层的柔性钙钛矿太阳能电池, 电池结构

为 PET/Ag NWs/SnO<sub>2</sub>/C<sub>60</sub>-SAM/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Au. C<sub>60</sub>-SAM 不仅钝化了钙钛矿层的缺陷态, 而且根据 UPS 能级测试, 发现插入 C<sub>60</sub>-SAM 缓冲层后, 能级更加适配, 促进了电子传输. 插入 C<sub>60</sub>-SAM 缓冲层前后, 钙钛矿层的 PL 和 TRPL 谱, 分别如图 14(a) 和图 14(b) 所示. 由图 14(a) 和图 14(b) 可知, 插入 C<sub>60</sub>-SAM 缓冲层后 PL 强度明显降低, 载流子寿命明显缩短, 这进一步证明插入 C<sub>60</sub>-SAM 缓冲层可以促进电子传输, 减少复合电流, 提高光生载流子的抽取. 与不含 C<sub>60</sub>-SAM 缓冲层的电池相比, 有 C<sub>60</sub>-SAM 缓冲层的电池性能更加优异, 电池效率高出 3%.

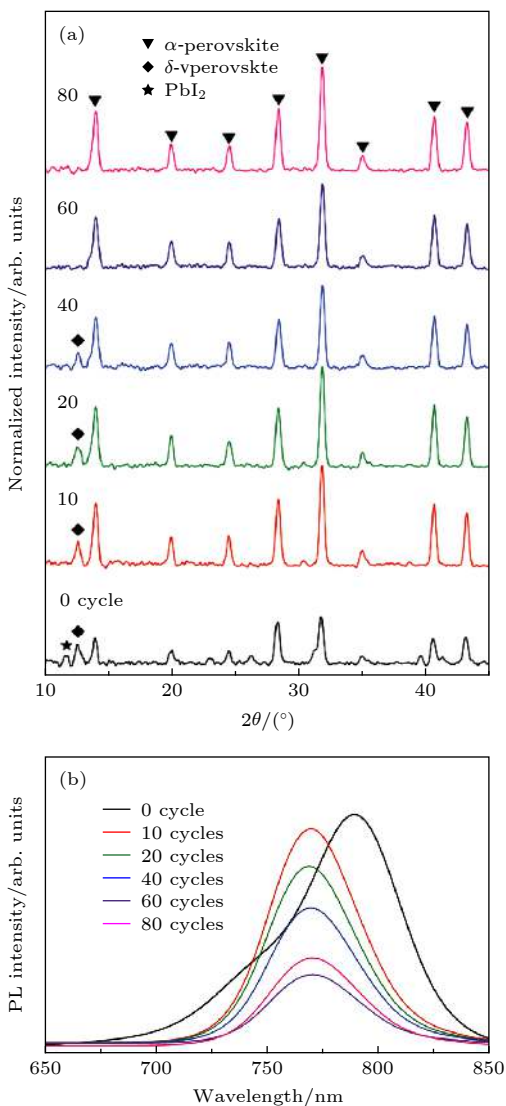


图 13 ITO/ZnO/TiO<sub>2</sub>(*x* cycle)/钙钛矿结构的 XRD 图 (a) 和 PL 图 (b)<sup>[17]</sup>

Fig. 13. XRD patterns (a) and PL spectra (b) of perovskite films on Glass/ITO/ZnO/TiO<sub>2</sub> (*x* cycles) substrates with various *x* values<sup>[17]</sup>.

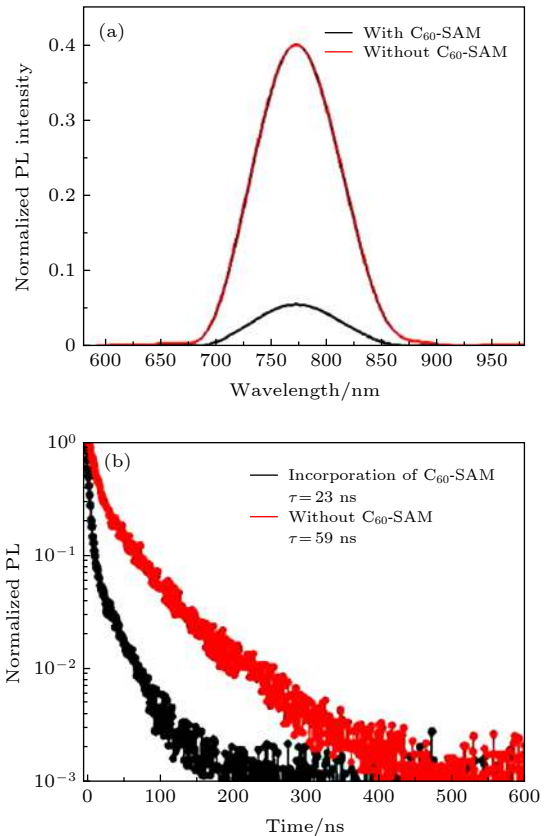


图 14 PET/SnO<sub>2</sub>/Perovskite 和 PET/SnO<sub>2</sub>/C<sub>60</sub>-SAM/Perovskite 结构的 PL 图谱 (a) 和 TRPL 图谱 (b)<sup>[45]</sup>  
Fig. 14. Steady-state photoluminescence spectra and photoluminescence decay of perovskite films with and without C<sub>60</sub>-SAM<sup>[45]</sup>: (a) PL spectra; (b) TRPL spectra.

## 6 总结与展望

钙钛矿太阳电池经过近 10 年的发展, 电池的性能获得了显著的提升, 而限制钙钛矿太阳电池性能进一步提升的界面问题、稳定性问题亟需解决. 本文总结了钙钛矿电池中应用的缓冲层, 分析了缓冲层提高电池性能的原因. 总体来说, 钙钛矿电池中的缓冲层可以实现能级匹配、钝化界面缺陷、促进载流子传输, 减少复合电流, 从而提高电池的 PCE; 此外, 缓冲层还能抑制甚至阻止电极材料与吸收层发生化学反应, 阻挡环境中的水分子、氧气等物质对吸收层的破坏, 提高电池的稳定性. 由于缓冲层材料制备工艺简单、应用结构灵活等特点, 更可广泛应用于刚性及柔性钙钛矿太阳电池中, 对有机/无机杂化钙钛矿太阳电池性能及稳定性的提升具有至关重要的作用.

为了进一步提高钙钛矿电池的性能与稳定性, 促进钙钛矿电池的商业化发展, 未来其中缓冲层的

研究应注意以下几个方面: 1) 缓冲层材料化学性质稳定, 光电特性优异; 2) 通过掺杂等方法改善缓冲层材料的光电特性; 3) 通过组建复合缓冲层实现界面钝化和能级匹配。

## 参考文献

- [1] Snaith H J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3623
- [2] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J 2014 *Nat. Photonics* **8** 506
- [3] Stranks S D, Snaith H J 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 391
- [4] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Ryu S, Seo J, Seo K S I 2015 *Science* **348** 1234
- [5] Ponceca C S, Savenije T J, Abdellah M, Zheng K B, Yartsev A, Pascher T, Harlang T, Chabera P, Pullerits T, Stepanov A, Wolf J P, Sundstrom V 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 5189
- [6] 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
- [7] Brenes R, Guo D Y, Osherov A, Noel N K, Eames C, Hutter E M, Pathak S K, Niroui F, Friend R H, Islam M S, Snaith H J, Bulovic V, Savenije T J, Stranks S D 2017 *Joule* **1** 155
- [8] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [9] Best research-cell efficiencies <http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiencychart.png>
- [10] Qiu J H, Yang S H 2019 *Chem. Rec.* **20** 209
- [11] Wang B, Icozzia J, Zhang M, Ye M D, Yan S C, Jin H L, Wang S, Zou Z G, Lin Z Q 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 4854
- [12] Leijtens T, Eperon G E, Noel N K, Habisreutinger S N, Petrozza A, Snaith H J 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500963
- [13] Chen Y J, Li M H, Chen P 2018 *Sci. Rep.* **8** 7646
- [14] Cai C, Zhou K, Guo H Y, Pei Y, Hu Z Y, Zhang J, Zhu Y J 2019 *Electrochim. Acta* **312** 100
- [15] Xiao D, Li X, Wang D M, Li Q, Shen K, Wang D L 2017 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **169** 61
- [16] Bush K A, Bailie C D, Chen Y, Bowring A R, Wang W, Ma W, Leijtens T, Moghadam F, McGehee M D 2016 *Adv. Mater.* **28** 3937
- [17] Jin T Y, Li W, Li Y Q, Luo Y X, Shen Y, Cheng L P, Tang J X 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1801153
- [18] Nouri E, Wang Y L, Chen Q, Xu J J, Paterakis G, Dracopoulos V, Xu Z X, Tasis D, Mohammadi M R, Lianos P 2017 *Electrochim. Acta* **233** 36
- [19] Galatopoulos F, Papadas I T, Armatas, G S, Choulis S A 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800280
- [20] Li Y Q, Qi X, Liu G H, Zhang Y Q, Zhu N, Zhang Q H, Guo X, Wang D, Hu H Z, Chen Z J 2019 *Org. Electron.* **65** 19
- [21] Albrecht S, Saliba M, Baena J P C, Lang F, Kegelman L, Mews M, Steier L, Abate A, Rappich J, Korte L, Schlattmann R, Nazeeruddin M K, Hagfeldt A, Gratzel M, Rech B 2016 *Energ Environ. Sci.* **9** 81
- [22] Nejjand B A, Ahmadi V, Gharibzadeh S, Shahverdi H R 2016 *ChemSusChem* **9** 302
- [23] Chatterjee S, Pal A J 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 1428
- [24] Yu W L, Li F, Wang H, Alarousu E, Chen Y, Lin B, Wang L F, Hedhili M N, Li Y Y, Wu K W, Wang X B, Mohammed O F, Wu T 2016 *Nanoscale* **8** 6173
- [25] Kim J H, Liang P W, Williams S T, Cho N, Chueh C C, Glaz M S, Ginger D S, Jen A K Y 2015 *Adv. Mater.* **27** 695
- [26] Lin W K, Su S H, Yeh M C, Chen C Y, Yokoyama M 2017 *Vacuum* **140** 82
- [27] Shi J J, Luo Y H, Wei H Y, Luo J H, Dong J, Lv S T, Xiao J Y, Xu Y Z, Zhu L F, Xu X, Wu H J, Li D M, Meng Q B 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 9711
- [28] Matteocci F, Busby Y, Pireaux J J, Divitini G, Cacovich S, Ducati C, Di Carlo A, 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 26176
- [29] Domanski K, Correa-Baena J P, Mine N, Nazeeruddin M K, Abate A, Saliba M, Tress W, Hagfeldt A, Gratzel M 2016 *ACS Nano* **10** 6306
- [30] Cacovich S, Cina L, Matteocci F, Divitini G, Midgley P A, Di Carlo A, Ducati C 2017 *Nanoscale* **9** 4700
- [31] Zhang X W, Liang C J, Sun M J, Zhang H M, Ji C, Guo Z B, Xu Y J, Sun F L, Song Q, He Z Q 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 7395
- [32] Lee M, Ko Y, Min B K, Jun Y 2016 *ChemSusChem* **9** 31
- [33] Wang F J, Endo M, Mouri S, Miyauchi Y, Ohno Y, Wakamiya A, Murata Y, Matsuda K 2016 *Nanoscale* **8** 11882
- [34] Ghani F, Kristen J, Riegler H 2012 *J. Chem. Eng. Data* **57** 439
- [35] Li W Z, Dong H P, Wang L D, Li N, Guo X D, Li J W, Qiu Y 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 13587
- [36] Najafi L, Taheri B, Martin-Garcia B, Bellani S, Di Girolamo D, Agresti A, Oropesa-Nunez R, Pescetelli S, Vesce L, Calabro E, Prato M, Castillo A E D, Di Carlo A, Bonaccorso F 2018 *ACS Nano* **12** 10736
- [37] Fang Z M, Liu L, Zhang Z M, Yang S F, Liu F Y, Liu M Z, Ding L M 2019 *Sci. Bull.* **64** 507
- [38] Zeng Q, Liu L, Xiao Z, Liu F Y, Hua Y, Yuan Y B, Ding L M 2019 *Sci. Bull.* **64** 885
- [39] Jia X, Zuo C T, Tao S X, Sun K, Zhao Y X, Yang S F, Cheng M, Wang M K, Yuan Y B, Yang J L, Gao F, Xing G C, Wei Z H, Zhang L J, Yip H L, Liu M Z, Shen Q, Yin L W, Han L Y, Liu S Z, Wang L Z, Luo J S, Tan H R, Jin Z W, Ding L M 2019 *Sci. Bull.* **64** 1532
- [40] Han Q L, Wei Y, Lin R X, Fang Z M, Xiao K, Luo X, Gu S, Zhu J, Ding L M, Tan H R 2019 *Sci. Bull.* **64** 1399
- [41] Fedros G, Ioannis T P, Gerasimos S A, Stelion A C 2018 *Advanced Materials Interfaces* **5** 1800280
- [42] Zuo L J, Gu Z W, Ye T, Fu W F, Wu G, Li H Y, Chen H Z 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 2674
- [43] Azmi R, Lee C L, Jung I H, Jang S Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702934
- [44] Azmi R, Hadmojo W T, Sinaga S, Lee C L, Yoon S C, Jung I H, Jang S Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1701683
- [45] Liu X Y, Yang X D, Liu X S, Zhao Y N, Chen J Y, Gu Y Z 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 203903

## REVIEW

# Progress in perovskite solar cells based on different buffer layer materials\*

Chen Yong-Liang<sup>1)2)</sup> Tang Ya-Wen<sup>1)3)</sup> Chen Pei-Run<sup>1)2)</sup> Zhang Li<sup>1)2)</sup>  
Liu Qi<sup>3)</sup> Zhao Ying<sup>1)2)</sup> Huang Qian<sup>1)2)†</sup> Zhang Xiao-Dan<sup>1)2)</sup>

1) (*Institute of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

2) (*Key Laboratory of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin, Tianjin 300071, China*)

3) (*Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China*)

( Received 13 April 2020; revised manuscript received 27 April 2020 )

## Abstract

Based on the excellent optoelectronic properties of organic-inorganic hybrids perovskite materials, the power conversion efficiency of perovskite solar cells (PSCs) is rapidly increasing. However, factors that restrict the performance of PSCs still exist, such as interface and stability problems. Problems, such as band mismatching, carrier recombination and chemical reaction between interfaces, could be alleviated by introducing a buffer layer (BL) with a proper band structure between different layers. Moreover, stability as well as charge separation and collection could also be efficiently improved in PSCs. In this paper, an overview of the most contemporary strategies of BLs was provided. The passivation mechanism of BLs at different interfaces are highlighted and discussed in detail. Furthermore, the performances of recently developed BLs in PSCs are compared. Finally, we elaborate on the remaining challenges and future directions for the development of BLs to achieve high-efficiency and high-stability PSCs.

**Keywords:** perovskite solar cell, interface, stability, buffer layer

**PACS:** 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj

**DOI:** [10.7498/aps.69.20200543](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200543)

---

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB1500104), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 15JCYBJC21200), Tianjin Civil Military Integration Project, China (Grant No. 18ZXJMTG00220), the 111 Project (Grant No. B16027), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 63191101).

† Corresponding author. E-mail: [carolinehq@nankai.edu.cn](mailto:carolinehq@nankai.edu.cn)