

无铅 A_3SbI_3 ($A=Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$) 基钙钛矿太阳能电池数值模拟与性能分析*

甘永进¹⁾²⁾ 王玉欣³⁾ 钟大鸿³⁾ 罗义应³⁾ 李清流³⁾ 覃敏玲³⁾

1) (玉林师范学院, 广西应用数学中心, 玉林 537000)

2) (玉林师范学院, 广西高校复杂系统优化与大数据处理重点实验室, 玉林 537000)

3) (玉林师范学院, 物理与电信工程学院, 玉林 537000)

摘要

针对铅基钙钛矿太阳能电池的毒性与稳定性问题, 基于数值模拟软件 SCAPS-1D 对无铅 A_3SbI_3 ($A=Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$) 基钙钛矿太阳能电池进行建模分析。通过能带偏移分析确定 MoO_3 为最优空穴传输层, 对结构为 FTO/ SnS_2 / Ca_3SbI_3 / MoO_3 / Au、FTO/ SnS_2 / Sr_3SbI_3 / MoO_3 / Au 和 FTO/ SnS_2 / Ba_3SbI_3 / MoO_3 / Au 的 3 个器件进行性能探讨。根据仿真结果分析知, J_{sc} 随着光活性层厚度增加而增加, 而 V_{oc} 和 FF 随光活性层厚度增加而逐渐减小。随着光活性层厚度增加, 光生载流子浓度提升使得器件总阻抗减小, 但复合路径增加导致 V_{oc} 下降。增加光活性层缺陷态密度导致复合电阻的减小, 加剧非辐射复合, 致使 V_{oc} 减小。提高光活性层掺杂浓度促进器件内建电场增强, 降低器件电荷转移电阻, 从而提升空穴提取效率, 使 V_{oc} 和 FF 增加。当光活性层厚度为 700 nm, 缺陷态密度为 10^{14} cm^{-3} , 掺杂浓度为 10^{17} cm^{-3} 时, 器件性能被提升。优化后的 Ca_3SbI_3 基、 Sr_3SbI_3 基及 Ba_3SbI_3 基电池器件输出 PCE 分别提升了 37.40%, 52.01%, 71.29%。本文的工作为高效无铅的新型钙钛矿太阳能电池研究提供了理论参考。

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 数值模拟, SCAPS-1D, 参数优化

PACS: 88.30.gg, 88.40.H-, 88.40.hj

基金: 广西自然科学基金项目 (批准号: 2026GXNSFHA00640366)、广西高校中青年教师

科研基础能力提升项目（批准号：2021KY0586）资助的课题。

† 通信作者.E-mail: qll@yly.edu.cn

第一作者.E-mail: yongjin_gan@yly.edu.cn

1 引言

传统能源储量日益减少，社会对可再生能源的需求越来越大。光伏技术，特别是太阳能电池，已经成为解决能源过度消耗和严重环境污染问题的关键方案，一定程度上可以取代化石燃料、减少石油消耗和减轻环境危害^[1]。太阳能电池材料如 Si、Cu(In,Ga)(S,Se)₂、GaAs、CdTe 以及 CIGS 等在光伏领域的研究中取得了重大进展^[2-5]。其中，Si 基太阳能电池功率转换效率(Power Conversion Efficiency, *PCE*)高、稳定性好，商业应用最为广泛^[6]。然而，Si 基太阳能电池使用间接带隙材料，制造成本较高。自 2009 年起，无机和有机卤化铅钙钛矿材料因其卓越的电子性能如高的吸收系数、合适的带隙、较大的载流子迁移率等，逐渐引起研究人员的兴趣，相关领域研究专家认为该类材料在太阳能电池应用中极具前景^[7,8]。以这类材料制备的钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)输出 *PCE* 在 2022 年被报道已高达 25.7%，较 2009 年首次被报道的 3.8%^[9]有了极大突破。然而，高性能的 PSCs 多以 MAPbI₃ 为光活性层，铅基钙钛矿稳定性低，且具有剧毒性，对环境和人体危害极大，限制了 PSCs 的进一步推广应用^[10]。

PSCs 的光活性层主要有两种类型：A₃BX₃ 和 ABX₃，每种类型的结构特征和性能并不相同。相较之下，科研人员对经典的 ABX₃ 结构钙钛矿材料研究时间更早，应用更为广泛，而 A₃BX₃ 结构的反钙钛矿材料在光子器件中的应用探索仍处于起步阶段。A₃BX₃ (A=Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺; B=N³⁻, P³⁻, As³⁻, Sb³⁻; X=F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻)结构的材料是直接带隙材料^[11]，结构稳定，不含毒性，具备良好的容忍因子、

高吸收系数和较佳的电荷传输特性^[12]，是近年来 PSCs 领域受到广泛关注的材料之一，其优异的光学和电学特性使其成为太阳能转换应用的绝佳选择^[13,14]。其中， Ba_3SbI_3 、 Sr_3SbI_3 以及 Ca_3SbI_3 在 Pm-3m 的空间群内表现出高度对称性^[15]，用于光伏应用时可发生带边跃迁^[12]，这一特性使得这类结构的材料在太阳能领域极具潜力。

2023 年 Reza^[16]等人以数值方法构建了无空穴传输层（Hole Transport Layer, HTL） Sr_3SbI_3 基电池模型，讨论了以 SnS_2 、 ZnS 和 In_2S_3 为电子传输层（Electron Transport Layer, ETL）时的器件输出性能，分析了 Sr_3SbI_3 新型光活性层的物理、电子和光学性质。研究表明，以 SnS_2 为 ETL 构建器件时最大输出 28.05% 的 PCE ，优于采用 ZnS ($PCE=24.33\%$) 和 In_2S_3 ($PCE=18.40\%$) 作为 ETL 的模型，展示了 Sr_3SbI_3 在 PSCs 中的巨大应用潜力。后一年，Harun-Or-Rashid^[12]等人以 SnS_2 为 ETL，分别以 Ba_3SbI_3 、 Sr_3SbI_3 和 Ca_3SbI_3 为光活性层构建无 HTL 器件模型，模拟仿真结果表明， Ba_3SbI_3 基、 Sr_3SbI_3 基和 Ca_3SbI_3 基电池器件分别输出 PCE 大小为 30.26%、26.93%、20.87%，研究结果为无毒、高效的 PSCs 提供新的研究视角。2024 年，Islam^[17]等人基于第一性原理密度泛函理论系统地分析了压缩应变和拉伸应变对 Sr_3SbI_3 反钙钛矿的结构、光学和电学性能的影响，并以 Sr_3SbI_3 为光活性层构建了电池器件模型，输出高达 29.91% 的 PCE ，为 Sr_3SbI_3 在光伏器件和光电子器件应用提供重要理论支撑。同年，Reza^[18]等人以 MoO_3 、 Cu_2O 、 P3HT 、 CuO 和 CFTS 为 HTL，构建了不同 HTL 的 Sr_3SbI_3 基器件模型。仿真结果表明，以 MoO_3 和 CFTS 为 HTL 时，器件分别输出最大和最小 PCE ，分别为 33.25% 和 17.12%，证实了 Sr_3SbI_3 用于设计高效太阳能电池的可行性。2025 年，Mim^[19]等人通过数值仿真的方法，以 WO_3 和 CuSbS_2 分别为 ETL 和 HTL，构建了结构为 $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{Sr}_3\text{SbI}_3/\text{CuSbS}_2/\text{Au}$ 的电池器件，通过优化 Sr_3SbI_3 厚度、界面缺陷态密

度以及温度等参数，将器件 *PCE* 提升至 30.51%，为高效 PSCs 的制备提供了理论依据。2026 年，Rehan^[20] 等人搭建了 Au/p-GO/Ba₃SbI₃/n-ZnO/ITO 和 Au/p-GO/Sr₃SbI₃/n-ZnO/ITO 两个器件模型，分别输出了大小为 23.66%和 21.1%的 *PCE*，他们认为 Ba₃SbI₃ 基 PSCs 电子性能更好，输出更高的 *PCE*，是极具前景的钙钛矿电池器件光活性层材料。就目前而言，对 A₃BX₃ 基 PSCs 的研究报道不多，并且大部分工作均为数值模拟仿真研究。为了进一步深入研究 A₃BX₃ 基 PSCs 的物理机理，研究人员仍需在模拟仿真以及实验制备上做出更多努力。

基于此，本文通过数值仿真的方法，以 Ca₃SbI₃、Sr₃SbI₃ 以及 Ba₃SbI₃ 分别作为 PSCs 的光活性层，SnS₂ 作为 ETL，并分别以 MoO₃、Spiro-OMeTAD、Cu₂O 和 P3HT 为 HTL 构建了结构为 FTO/ETL/Perovskite/HTL/Au 的 12 个 N-I-P 型电池模型。对比 12 个初始模型的输出特性，选取 FTO/SnS₂/Ca₃SbI₃/MoO₃/Au、FTO/SnS₂/Sr₃SbI₃/MoO₃/Au 和 FTO/SnS₂/Ba₃SbI₃/MoO₃/Au 这 3 个性能较佳的器件，对光活性层的厚度、缺陷态密度、受主掺杂浓度这些关键材料参数与电池性能的关系进行分析讨论，为高性能、稳定的无铅 PSCs 的设计提供理论支撑。

2 数值方法与器件结构

2.1 数值仿真方法

基于数值仿真的方法对器件机理进行研究，可以避免无关环境因素的影响，降低研究成本。本文基于 SCAPS-1D^[21]数值仿真程序，通过控制变量法进行 Ca₃SbI₃ 基、Sr₃SbI₃ 基及 Ba₃SbI₃ 基 PSCs 数值模拟研究。SCAPS-1D 的核心是泊松方程^[22]、电子连续性方程和空穴连续性方程^[23]这三个半导体物理基础方程，分别如式(1)~式(3)所示，结合稳态下的电子和空穴连续性方程^[24]，如式(4)、式(5)所示，以及电子和空穴的漂移—扩散方程^[25]，如式(6)、式(7)所示，进行器件数值模型构建。在 SCAPS-1D 上定义电池结构如材料层数和材料顺序，并设置各层

材料的带隙、电子亲和势、载流子迁移率等材料基本特性参数，另外，设定温度、光照强度和 $J-V$ 特性的偏压谱等操作参数，运行计算后可以求解器件的 QE 、 $J-V$ 、 $C-F$ 特性等，以此获得电池的载流子产生与复合、捕获、掺杂和电场分布等情况。

$$\frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon(x) \frac{\partial \Psi}{\partial x}) = q (p(x) - n(x) + N_D(x) - N_A(x) + P_t(x) - n_t(x)) \quad (1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G_n - R_n \quad (2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G_p - R_p \quad (3)$$

稳态下 ($\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} = 0$)，得到：

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} + qG_n = qR_n \quad (4)$$

$$-\frac{\partial J_p}{\partial x} + qG_p = qR_p \quad (5)$$

$$J_n = q \left[n\mu_n E + D_n \frac{\partial n}{\partial x} \right] \quad (6)$$

$$J_p = q \left[p\mu_p E - D_p \frac{\partial p}{\partial x} \right] \quad (7)$$

上式中， q 是电子电荷， ε 是相对介电常数， Ψ 表示静电势， n 和 p 分别表示自由电子浓度和自由空穴浓度， N_D 和 N_A 分别表示施主掺杂浓度和受主掺杂浓度， n_t 和 p_t 分别表示俘获电子密度和俘获空穴密度， J_n 和 J_p 分别为电子电流密度和空穴电流密度， R_n 和 R_p 分别表示电子和空穴的复合率， G_n 和 G_p 分别表示电子和空穴的产生率， μ_n 和 μ_p 分别为电子迁移率和空穴迁移率， D_n 和 D_p 分别为电子和空穴的扩散系数， E 为电场强度。

SCAPS-1D 通过计算 $J-V$ 特性、开路电压(Open-circuit voltage, V_{oc})、短路电流密度(Short-circuit current density, J_{sc})、填充因子(Fill factor, FF)、 PCE 以及量子效率(Quantum Efficiency, QE)等电池特性参数来评估器件性能。其中， V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 、 PCE 和 QE 分别由下式(8)至式(12)计算得到^[25-28]。

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (8)$$

$$J_{sc} = q \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \Phi(\lambda) \times QE(\lambda) d\lambda \quad (9)$$

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (10)$$

$$PCE = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}} \quad (11)$$

$$QE = \frac{N_c}{N_p} \times 100\% = \frac{1240 \times J_{sc}}{\lambda \times P_{in}} \times 100\% \quad (12)$$

其中, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是工作温度, J_0 是复合电流密度, λ 是入射单色光波长, $\Phi(\lambda)$ 是标准太阳光光子通量密度, P_{max} 是器件最大输出功率, P_{in} 是入射功率, J_{max} 和 V_{max} 是最大输出电流和最大输出电压, N_c 为收集的电子数, N_p 为入射的光子数。

2.2 器件结构

本文研究的 N-I-P 正置型器件的基本结构和能级结构如图 1 所示, 入射太阳光依次经过 FTO—ETL—Perovskite—HTL。其中, FTO 和 Au 分别作为前电极和金属背电极, Ca_3SbI_3 、 Sr_3SbI_3 以及 Ba_3SbI_3 分别作为器件光活性层, SnS_2 作为 ETL, 并分别以 MoO_3 、Spiro-OMeTAD、 Cu_2O 和 P3HT 为 HTL 构建电池器件。PSCs 光活性层吸收能量大于其禁带宽度的入射光子, 产生电子—空穴对并热活化为激子。激子分别跨过光活性层与载流子传输层的界面传输到对应的载流子传输层 (电子/空穴传输层), 最终被阴极/阳极所收集。通过外部电路将阴极和阳极连接起来, 整个器件就会形成回路从而产生光生电流, 实现光电转换。

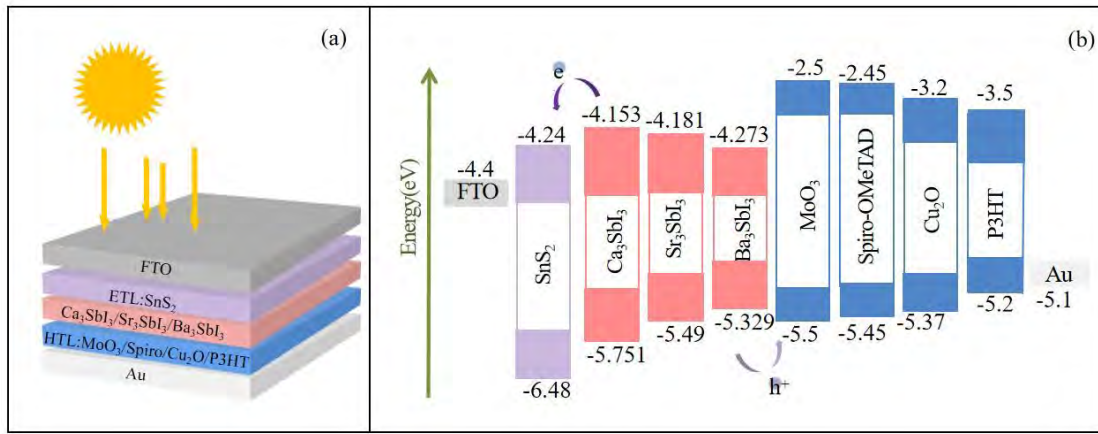


图 1 器件结构以及能级结构：(a) 器件结构； (b) 能级结构

Fig.1. Device structure and band structure: (a) Device structure; (b) Band structure.

仿真模拟涉及各层材料基本物理参数均选自权威报道的相关文献 [12,18,29-32], 如表 1 所示。此外, 各层材料的电子和空穴热速度均设置为 10^7 cm/s [33], 仿真过程电池层不考虑表面和界面处的光反射率, 表面和界面处理对电池的光学性能影响很小 [34], 可被忽略。为了使仿真结果更贴近实际, 在光活性层和载流子传输层之间插入界面层, 即插入 ETL/Perovskite 界面和 Perovskite/HTL 界面, 界面层的参数设置 [12,20,32] 如表 2 所示。器件在吸收光子后能否产生光生载流子, 主要取决于材料的禁带宽度。当入射光子能量大于或等于禁带宽度时, 吸收层能够有效吸收光子并产生电子-空穴对。因此, 光活性层的禁带宽度直接决定了器件的光谱响应范围。为简化模型, 根据 SCAPS-1D 提供的直接带隙半导体的吸收模型, 即平方根定律解析模型 $\alpha(h\nu) = A_0 \sqrt{h\nu - E_g}$, 求解光活性层材料的吸收系数 α [35,36], 该解析模型中, A_0 为比例常数, h 为普朗克常数, ν 为光子频率, E_g 为禁带宽度。仿真过程将 A_0 设置为 $10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$ [35,36], 仿真得到的 Ca_3SbI_3 、 Sr_3SbI_3 以及 Ba_3SbI_3 吸收系数曲线如图 2 所示。仿真过程在 AM1.5G 的太阳能照明、 100 mW/cm^2 的入射功率密度, 串联电阻为 $2.0 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的条件下进行。

表 1 器件基本物理参数

Table 1. Basic physical parameters of the devices.

Parameter	SnS ₂	Ca ₃ SbI ₃	Sr ₃ SbI ₃	Ba ₃ SbI ₃	MoO ₃	Spiro	Cu ₂ O	P3HT
Layer thickness/ nm	50	500	500	500	50	50	50	50
Bandgap/ eV	2.24	1.598	1.309	1.056	3.0	3.0	2.17	1.7
Electron affinity/ eV	4.24	4.153	4.181	4.273	2.5	2.45	3.2	3.5
Relative permittivity	10	5.8	5.93	6	12.5	3	6.6	3
CB effective density of states/ cm ⁻³	2.2×10 ¹⁸	7.911×10 ¹⁸	8.228×10 ¹⁸	1.139×10 ¹⁹	2.2×10 ¹⁸	1.0×10 ¹⁹	2.5×10 ²⁰	2.0×10 ²¹
VB effective density of states/ cm ⁻³	1.8×10 ¹⁹	1.740×10 ¹⁹	1.899×10 ¹⁹	1.266×10 ¹⁹	1.8×10 ¹⁹	1.0×10 ¹⁹	2.5×10 ²⁰	2.0×10 ²¹
Electron mobility/ (cm ² ·V ⁻¹ ·S ⁻¹)	50	50	50	50	25	0.0002	80	0.0018
Hole mobility/ (cm ² ·V ⁻¹ ·S ⁻¹)	50	50	50	50	100	0.0002	80	0.0186
Donor concentration/ cm ⁻³	1.0×10 ¹⁷	0	0	0	0	0	0	0
Acceptor concentration/ cm ⁻³	0	1.0×10 ¹²	1.0×10 ¹²	1.0×10 ¹²	1.0×10 ¹⁸	1.0×10 ¹⁸	1.0×10 ¹⁸	1.0×10 ¹⁸
Density of defect state/ cm ⁻³	1.0×10 ¹⁴	1.0×10 ¹⁵	1.0×10 ¹⁵	1.0×10 ¹⁵	1.0×10 ¹⁵	1.0×10 ¹⁵	1.0×10 ¹⁵	1.0×10 ¹⁵
References	[29]	[32]	[12,32]	[12]	[30]	[32]	[18]	[31]

表 2 界面参数

Table 2. Interface parameters.

Parameter	ETL/Perovskite	Perovskite/HTL
Defect type	Neutral	Neutral
Capture cross-section for electrons/cm ²	1.0×10 ⁻¹⁹	1.0×10 ⁻¹⁹
Capture cross-section for holes/cm ²	1.0×10 ⁻¹⁹	1.0×10 ⁻¹⁹
Defect position above the highest EV/eV	0.6	0.6
Reference for defect energy level	Above the VB maximum	Above the VB maximum
Interface defect density/cm ⁻³	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰
Energetic distribution	Single	Single

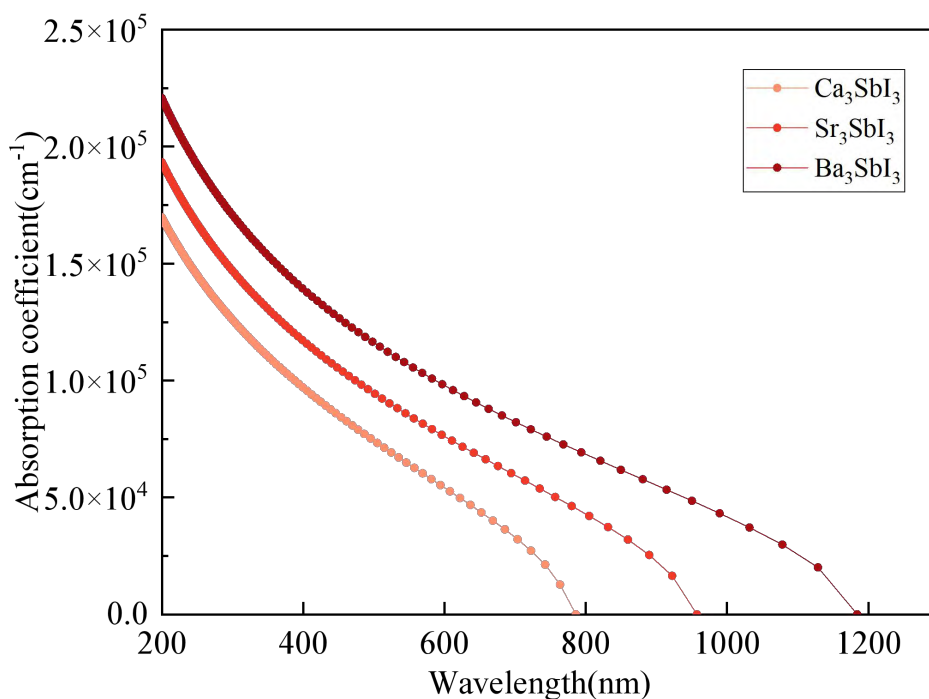


图2 3个光活性层材料的吸收系数

Fig.2. Absorption coefficients of the three photoactive layer materials.

3 结果与讨论

3.1 初始模型分析

本文分别以 Ca_3SbI_3 、 Sr_3SbI_3 以及 Ba_3SbI_3 作为 PSCs 的光活性层，以 SnS_2 为 ETL，并分别以 MoO_3 、Spiro-OMeTAD、 Cu_2O 和 P3HT 为 HTL 构建电池器件，初步构建的 12 个初始器件输出性能如表 3 所示。对比表 3 数据可知，对于 3 种不同的光活性层，选择 MoO_3 为 HTL 时，相应器件输出最大 PCE 。

表3 不同器件输出性能参数比较

Table 3. Comparison of output performance parameters of different devices.

Device	$V_{oc}(\text{V})$	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$FF(\%)$	$PCE(\%)$
FTO/ SnS_2 / Ca_3SbI_3 / MoO_3 /Au	1.09	22.23	83.19	20.24
FTO/ SnS_2 / Ca_3SbI_3 /Spiro/Au	1.09	21.54	73.71	17.37
FTO/ SnS_2 / Ca_3SbI_3 / Cu_2O /Au	1.09	22.23	82.97	20.15
FTO/ SnS_2 / Ca_3SbI_3 /P3HT/Au	0.94	22.32	75.27	15.87
FTO/ SnS_2 / Sr_3SbI_3 / MoO_3 /Au	0.82	32.15	80.85	21.42
FTO/ SnS_2 / Sr_3SbI_3 /Spiro/Au	0.82	32.15	64.64	17.10

FTO/SnS ₂ /Sr ₃ SbI ₃ /Cu ₂ O/Au	0.82	32.15	80.11	21.01
FTO/SnS ₂ /Sr ₃ SbI ₃ /P3HT/Au	0.82	32.18	80.48	21.28
FTO/SnS ₂ /Ba ₃ SbI ₃ /MoO ₃ /Au	0.59	41.91	75.62	18.60
FTO/SnS ₂ /Ba ₃ SbI ₃ /Spiro/Au	0.59	41.90	51.14	12.56
FTO/SnS ₂ /Ba ₃ SbI ₃ /Cu ₂ O/Au	0.59	41.90	75.61	18.56
FTO/SnS ₂ /Ba ₃ SbI ₃ /P3HT/Au	0.58	41.92	74.83	18.33

定义光活性层材料的价带 E_V^{absorber} 与 HTL 材料的价带 E_V^{HTL} 之差为两者之间的价带偏移量 (Valence Bandoffset, VBO), 即 $VBO = E_V^{\text{absorber}} - E_V^{\text{HTL}}$ 。当 VBO 的值小于 0 时, 在光活性层和 HTL 的界面处形成 Cliff 结构的界面势垒, 反之则在界面形成 Spike 结构的势垒^[37]。定义载流子复合的激活能为 E_a , 用于衡量载流子在界面复合的强弱。 E_a 越小, 则界面处载流子更容易发生复合。当 $VBO < 0$ 时, E_a 值大小为光活性层带隙与 VBO 绝对值之差, 即 $E_a = E_g^{\text{absorber}} - |VBO|$ 。当 $VBO > 0$ 时, E_a 值大小为光活性层带隙, 即 $E_a = E_g^{\text{absorber}}$ 。Cliff 势垒不阻碍光生空穴的运动, 但形成 Cliff 结构时, E_a 较小, 界面复合在器件复合机制中占据主导地位, 从而抑制器件性能。虽然 Spike 势垒一定程度上抑制光生空穴的运动, 但较小范围内的 VBO 形成的 Spike 对 J_{sc} 的影响微弱^[37,38], 形成 Spike 势垒时 E_a 较大, 界面复合相对较弱。因此, 在光活性层和 HTL 的界面处形成高度较小的 Spike 结构势垒, 电池性能优于在界面处形成 Cliff 结构的器件。

根据图 1(b) 的能级结构计算分析, 可得表 4 数据。由表 4 知, 对于 Ca₃SbI₃ 基 PSCs, 4 种 HTL 均与 Ca₃SbI₃ 在界面处形成 Cliff 结构的势垒, 不同 HTL 材料构建器件时, E_a 由大到小依次为 MoO₃ > Spiro-OMeTAD > Cu₂O > P3HT, 界面复合强度依次增强, 因此, 以 MoO₃ 为 HTL 的 Ca₃SbI₃ 基 PSC 输出最佳性能。对于 Sr₃SbI₃ 基 PSCs, 以 MoO₃ 为 HTL 时, 界面处形成 Spike 势垒, VBO 仅为 0.01eV, 而以其他 3 种 HTL 构建器件时, 在界面处形成 Cliff 结构势垒, 因此, 以 MoO₃ 为 HTL 的 Sr₃SbI₃ 基 PSC 输出最大 PCE 。对于 Ba₃SbI₃ 基 PSCs, 以 P3HT 为 HTL

时,界面处形成 Cliff 结构势垒,而以其他 3 种 HTL 构建器件时,界面处形成 spike 结构势垒。形成较小高度的 Spike 势垒时,随着 VBO 值增大,电池性能有逐渐增强的趋势^[37],这 3 种 HTL 与 Ba_3SbI_3 形成的 VBO 从大到小依次为: MoO_3 (0.171 eV)>Spiro-OMeTAD (0.121 eV)> Cu_2O (0.041 eV),因此,以 MoO_3 为 HTL 的 Ba_3SbI_3 基 PSC 输出最佳性能。

综上,由仿真结果知,以 MoO_3 为 HTL 时, Ca_3SbI_3 基、 Sr_3SbI_3 基以及 Ba_3SbI_3 基 PSCs 均输出了较佳的 PCE 。后续工作将以 SnS_2 为 ETL、 MoO_3 为 HTL 的电池器件进行性能分析。为便于讨论,将 FTO/ SnS_2 / Ca_3SbI_3 / MoO_3 /Au、FTO/ SnS_2 / Sr_3SbI_3 / MoO_3 /Au 和 FTO/ SnS_2 / Ba_3SbI_3 / MoO_3 /Au 这 3 个器件分别命名为器件 1、器件 2 和器件 3。

表 4 不同器件光活性层和 HTL 界面的 VBO 和势垒结构

Table 4. VBO and barrier structures at the interface between the photoactive layer and HTL in different devices.

Perovskite	HTL	$VBO(eV)$	Barrier structure
Ca_3SbI_3	MoO_3	-0.251	Cliff
	Spiro	-0.301	Cliff
	Cu_2O	-0.381	Cliff
	P3HT	-0.551	Cliff
Sr_3SbI_3	MoO_3	0.01	Spike
	Spiro	-0.04	Cliff
	Cu_2O	-0.12	Cliff
	P3HT	-0.29	Cliff
Ba_3SbI_3	MoO_3	0.171	Spike
	Spiro	0.121	Spike
	Cu_2O	0.041	Spike
	P3HT	-0.129	Cliff

3.2 光活性层特性改变对器件性能的影响

光学吸收、光生载流子的产生与复合等物理过程均发生在光活性层,因此该

层材料的特性对器件性能起决定性作用。本节着重讨论和分析光活性层的厚度、缺陷态密度以及掺杂浓度这三个关键材料参数的改变对电池性能的影响。

为探讨光活性层厚度较优值，本文将3个器件的光活性层厚度设置在200 nm至1200 nm范围内变化，仿真结果见图3。图3(a)表明，当光活性层的厚度由200 nm增至1200 nm时， V_{oc} 和 FF 逐渐减小，而 J_{sc} 逐渐增大。器件1在光活性层的厚度超过700 nm时，输出 PCE 逐渐饱和。当光活性层的厚度增至700 nm时，器件2和器件3输出 PCE 达到最大值，继续增大光活性层的厚度， PCE 呈现下降趋势。

QE 定义为在特定波长下，太阳能电池产生电子—空穴对数量与入射光子数量之比，用于衡量PSCs从入射光子中成功产生电子—空穴对的能力^[34]。以器件2为例进行说明，随着光活性层厚度不断增加，器件输出的 QE 不断升高，如图3(b)所示， QE 不断升高表明厚度的增加提升了器件对光子的吸收效率，促进器件产生更多的光生载流子(如图3(c)所示)，促使 J_{sc} 随着光活性层材料的厚度增加而逐渐增大。然而，继续增加光活性层厚度，不仅会导致该层材料厚度大于载流子扩散长度，而且引入更多的载流子复合中心，器件内阻也随着增加，光活性层的载流子复合率被促进，如图3(d)所示，未被有效收集的载流子会因复合而损失，从而使得 V_{oc} 和 FF 减小，最终导致 PCE 下降。这也解释了当光活性层厚度超过700 nm时，器件输出 PCE 呈现饱和或下降的趋势。根据仿真结果，综合考虑效率和成本问题，3个器件的光活性层厚度设置在700 nm时，器件输出较大 PCE ，电池性能整体较优。

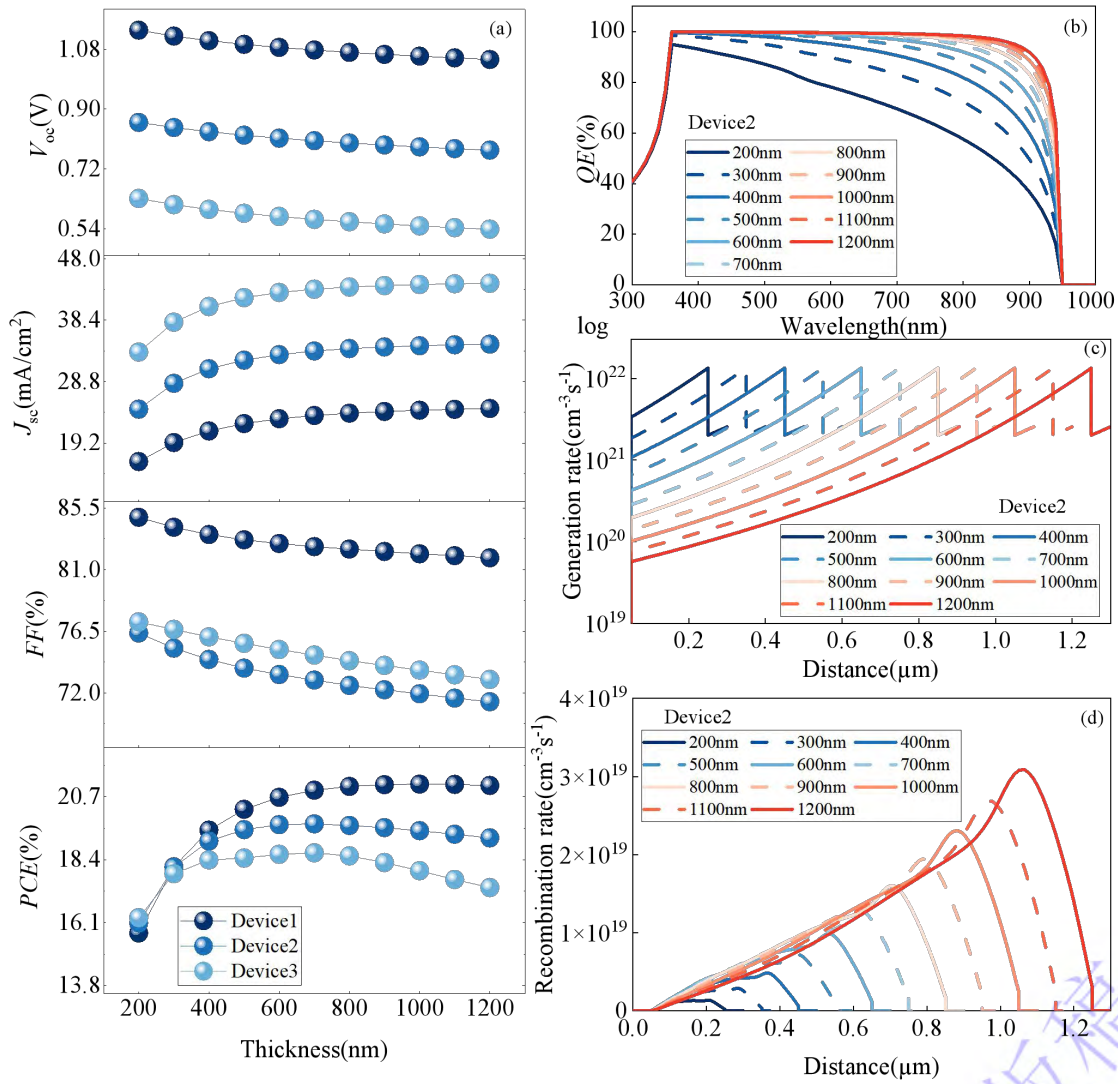


图 3 光活性层厚度对电池性能的影响(a) 输出参数; (b) 量子效率; (c) 载流子产生率; (d) 载流子复合率

Fig. 3. The influence of thickness of photoactive layer on cell performance: (a) Output parameters; (b) QE; (c) Carrier generation rate; (d) Carrier recombination rate.

阻抗谱可以分析器件界面处的电荷行为，器件的复阻抗 Z^* 由以下式子定义 [39]：

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (13)$$

式中， Z 是阻抗实部， Z' 是阻抗虚部， j 是虚数单位。 Z 与电阻相关，而 Z'' 则与电抗相关。

以器件2为例进行说明，设置频率范围在100 mHz至10 MHz，偏压为0.6 V

条件下^[40]，不同光活性层厚度下器件的阻抗数据如图4所示。由图4(a)奈奎斯特图可见，不同厚度下的阻抗谱形似一个半圆，其直径随着光活性层厚度的增加而减小，表明器件复合电阻变小^[41]，这主要归因于光活性层变厚导致载流子传输路径延长，增加了电荷在到达电极前的复合率。 Z 随频率变化的趋势如图4(b)所示，大致在频率为 10^4 Hz时， Z 的值呈现骤减趋势。在低频区域，增加光活性层厚度导致 Z 减小，进一步证实了复合损耗的加剧，与 V_{oc} 随厚度增加而下降的趋势吻合。 Z' 随频率变化的趋势如图4(c)所示，曲线在特定频率处存在最大值。随着光活性层厚度增加，该峰值向高频方向偏移，且峰值强度逐渐降低。峰值强度的减小主要是由于复合电阻变小造成的，峰值向高频方向偏移反映了载流子有效寿命的缩短，这是由于厚度增加促进体复合速率所致。

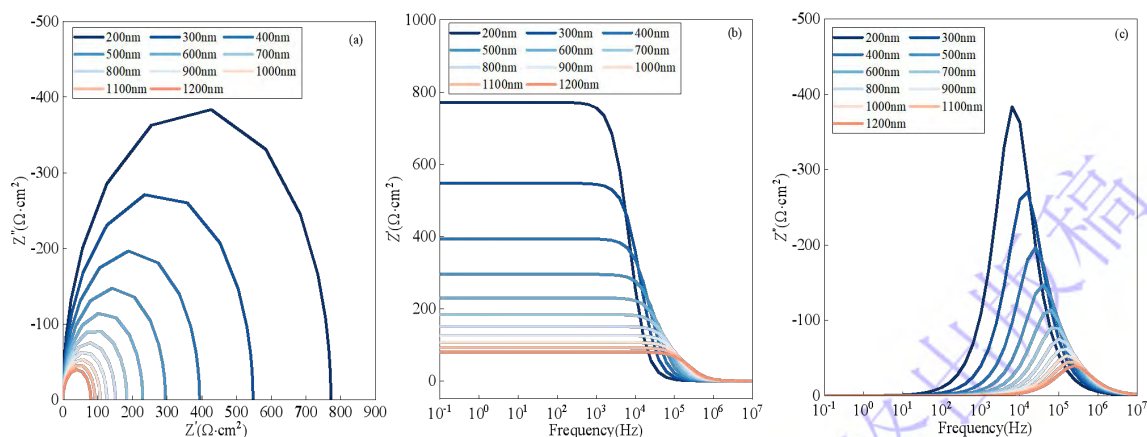


图4 不同厚度下器件的阻抗数据: (a) 奈奎斯特图; (b) 实部 Z' 随频率变化的趋势; (c) 虚部 Z'' 随频率变化的趋势

Fig.4. Complex impedance data of devices with different thicknesses: (a) Nyquist plot; (b) The trend of the real part Z' with frequency variation; (c) The trend of the imaginary part Z'' with frequency variation.

任何材料都不可避免缺陷的存在，光活性层的缺陷态密度 N_t 对电池性能有显著影响。将 N_t 设置在 10^{12} cm^{-3} 至于 10^{18} cm^{-3} 范围逐渐递增变化，仿真结果见图5。图5(a)、(b)表明，随着 N_t 逐渐增加，器件输出 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 和 PCE 均逐渐减小， $J-V$

特性逐渐变差。

改变 N_t 的大小主要影响器件载流子复合率，从而影响 V_{oc} ，最终抑制电池的整体性能。载流子复合率取决于载流子扩散长度，而扩散长度本身又受PSCs体缺陷密度的影响^[42]。在PSCs内部，Shockley-Read-Hall (SRH) 复合占据主导地位，载流子扩散长度 L 可以通过利用陷阱辅助SRH复合模型来说明^[43]，SRH复合描述如下式(14)至式(17)：

$$R_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_p (n + n_i) + \tau_n (p + p_i)} \quad (14)$$

$$\tau = \frac{1}{\sigma \times N_t \times V_{th}} \quad (15)$$

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (16)$$

$$D = \frac{k_B T}{q} \mu \quad (17)$$

上式中， τ 为载流子寿命， σ 载流子的俘获截面， V_{th} 是载流子的热速度， μ 是载流子迁移率。

由式(14)至式(17)分析知， N_t 增大导致 τ 减小， τ 减小使得 L 减小，SRH复合变得更剧烈。以器件2为例进行说明，光活性层缺陷态密度的增加，相当于在光活性层内部引入更多的载流子复合中心，载流子复合路径增多，导致载流子寿命减小^[44]，因此，载流子复合被促进，复合电流增强，如图5(c)和(d)所示。复合电流不断增强，促使 V_{oc} 逐渐下降（ V_{oc} 和复合电流密度 J_0 的关系如式(8)描述）。同时，器件内部载流子复合不断提升，说明器件内耗增多，因此 FF 不断下降。 V_{oc} 和 FF 不断下降，最终导致PCE单调递减。低的缺陷态密度促进器件输出较佳性能，但是过低的缺陷态密度在实验室条件下难以实现。虽然当 N_t 为 10^{12} cm^{-3} 时器件性能最佳，但大小为 10^{12} cm^{-3} 的缺陷态密度属于偏理想化的设置，实际实验制备时通过优化成膜质量策略控制光活性层缺陷态密度保持在 10^{14} cm^{-3} 至 10^{15} cm^{-3} 范围内，

有利于器件保持良好性能。综合考虑实验制备难度与仿真输出结果，本文选取 10^{14} cm^{-3} 作为该参数的最优值进行后续研究。

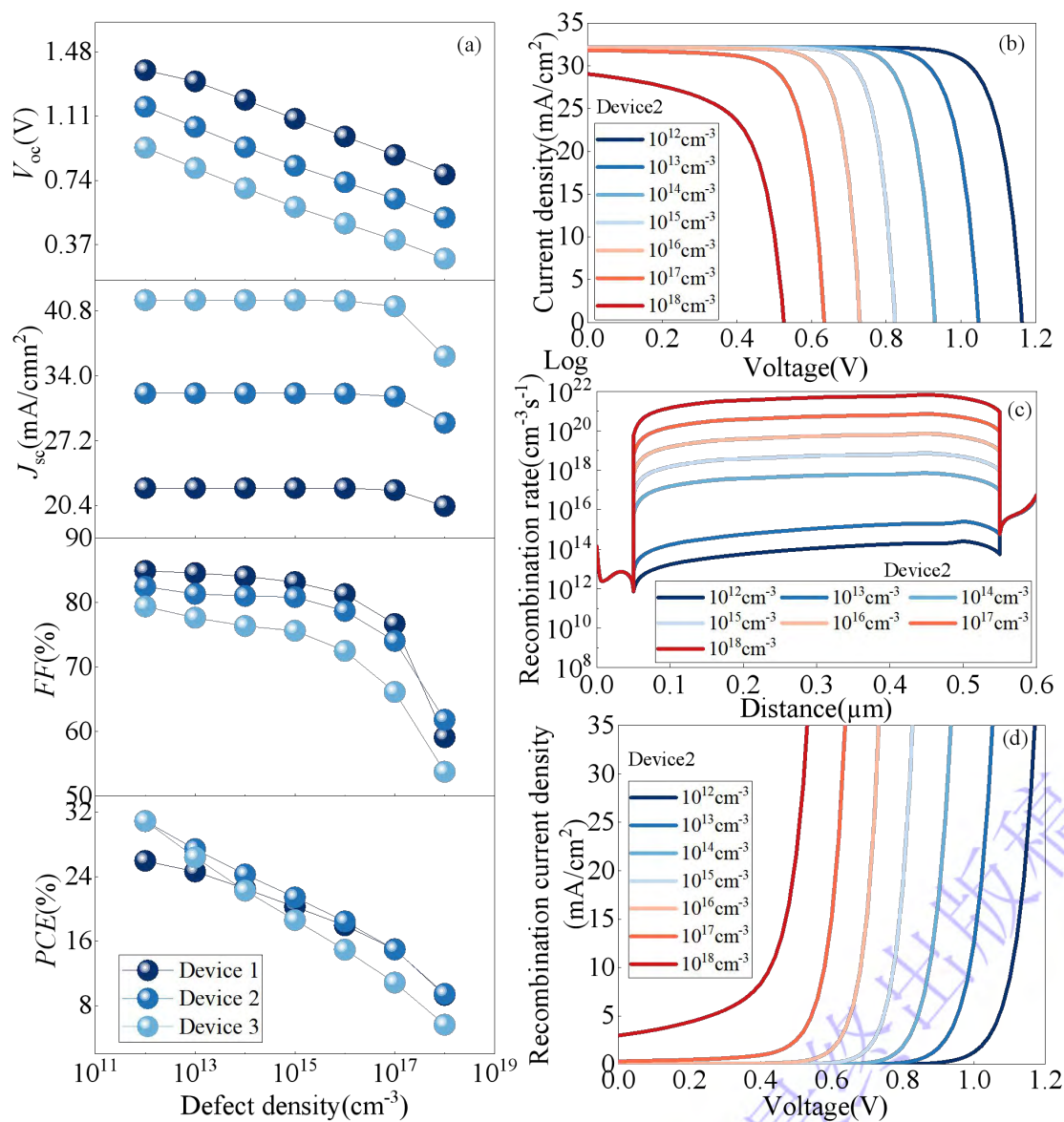


图 5 光活性层缺陷态密度对电池性能的影响(a) 输出参数；(b) $J-V$ 特性；(c) 载流子复合率；(d) 复合电流密度

Fig. 5. The influence of defect density of photoactive layer on cell performance:

(a) Output parameters; (b) $J-V$ characteristics (c) Carrier Recombination Rate; (d)

Recombination current density.

缺陷态密度 N_t 是决定器件复合电阻的关键因素。以器件 2 为例进行说明，如图 6(a) 所示，随着 N_t 逐渐增加，Nyquist 图中的阻抗弧半径剧烈收缩，表明复合

电阻不断减小，主要是由于 N_t 的增加引入了更多的复合中心，加速了非辐射复合过程，导致载流子在到达电极前大量湮灭，宏观上表现为 V_{oc} 的持续下降。如图 6(b)所示，低频区 Z' 值的下降进一步证实了复合损耗的加剧。同时，图 6(c)中 Z'' 的幅值随 N_t 增加而大幅下降，且峰值频率明显向高频方向偏移，证实了缺陷态密度的增加缩短了载流子寿命，严重限制了器件的电荷收集效率。

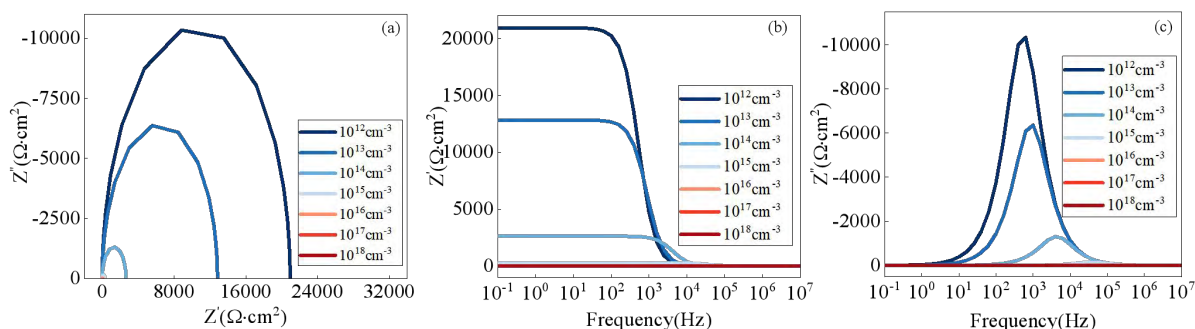


图6 不同缺陷态密度下器件的复阻抗数据：(a) 奈奎斯特图；(b) 实部 Z' 随频率变化的趋势；(c) 虚部 Z'' 随频率变化的趋势

Fig.6. Complex impedance data of devices with different defect densities: (a) Nyquist plot; (b) The trend of the real part Z' with frequency variation; (c) The trend of the imaginary part Z'' with frequency variation.

将光活性层受主掺杂浓度 N_A 设置在 10^{12} cm^{-3} 至 10^{19} cm^{-3} 范围内变化，仿真结果见图 7。由图 7(a)、(b)分析知，当 N_A 超过 10^{15} cm^{-3} 时，逐渐增加 N_A ， V_{oc} 和 FF 逐渐增大，而 J_{sc} 波动范围较小， PCE 呈现上升趋势， $J-V$ 特性更佳。

光活性层适当掺杂有利于增强器件内建电场^[45]，促进载流子分离，提升 V_{oc} 和 FF ，进而提高电池性能。但是过度增加掺杂可能会加剧电荷载流子在界面及体相中的复合过程^[34]，从而抑制电池性能。由仿真结果可见，相较于 J_{sc} ， V_{oc} 变化更明显。以器件 2 为例进行说明，增大 N_A ，界面电场不断增加，如图 7(c)所示，载流子的运动被促进，载流子收集更为有效，从而促进 V_{oc} 提高。由图 8 可见，

随着 N_A 的增大，各曲线基本重合，载流子产生率基本不发生变化，故 J_{sc} 随着 N_A 的增大波动较小。因此，相较之下， V_{oc} 受 N_A 变化影响更为剧烈。

根据仿真结果知，增加 N_A 促进内建电场增加从而提升器件性能。但在 SCAPS 中，默认情况下不会自动计算由于掺杂引起的带隙收缩，在物理模型上，忽略了重掺杂对材料本征物理特性的负面反馈。 N_A 为 10^{19} cm^{-3} 的器件性能是在不考虑重掺杂诱导的带隙收缩前提下获得的。为了避免重掺杂引发的材料本征特性改变带来的其他干扰，结合表 1 中材料价带有效态密度的取值，对于 3 个器件而言，为使电池输出较佳性能，应控制光活性层掺杂浓度大于 10^{15} cm^{-3} ， N_A 为 10^{17} cm^{-3} 时器件输出较佳性能。

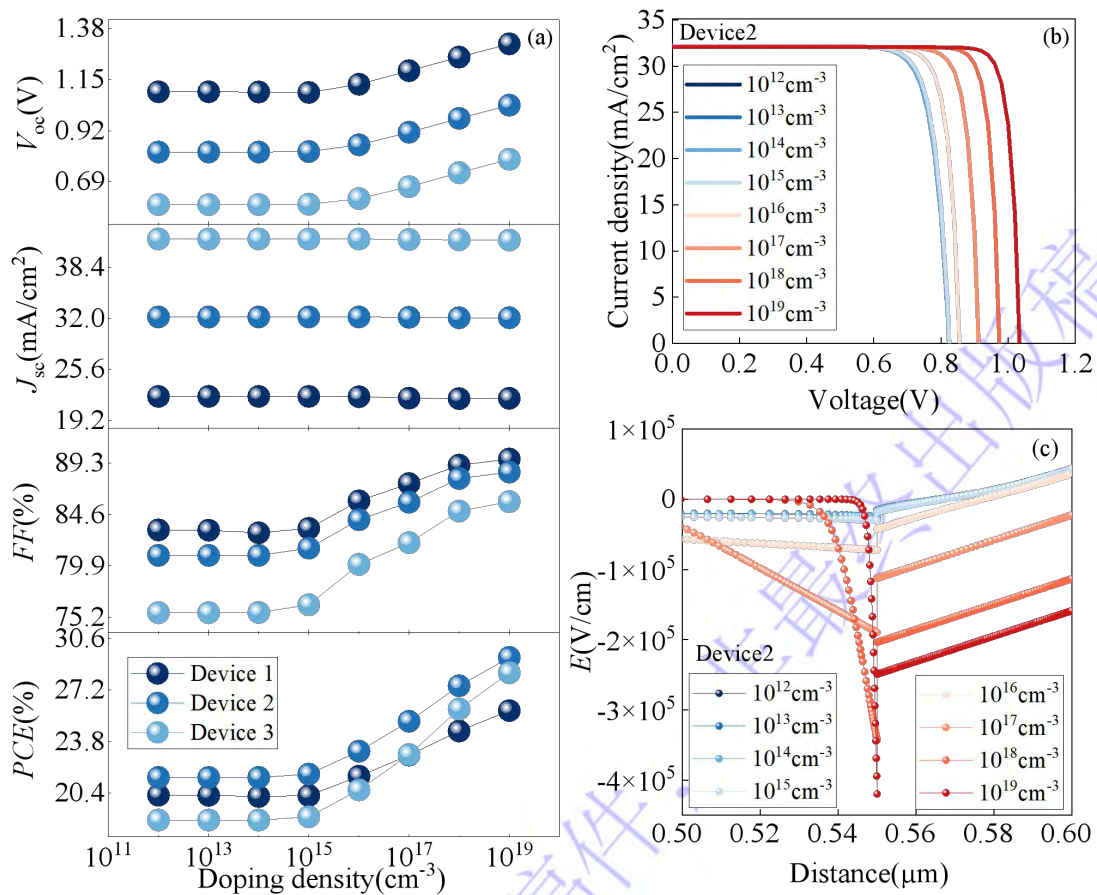


图 7 N_A 对电池性能的影响：(a) 输出参数；(b) J - V 特性；(c) 界面电场强度

Fig. 7. The impact of N_A on cell performance: (a) Output parameters; (b) J - V characteristics; (c) Interface electric field intensity.

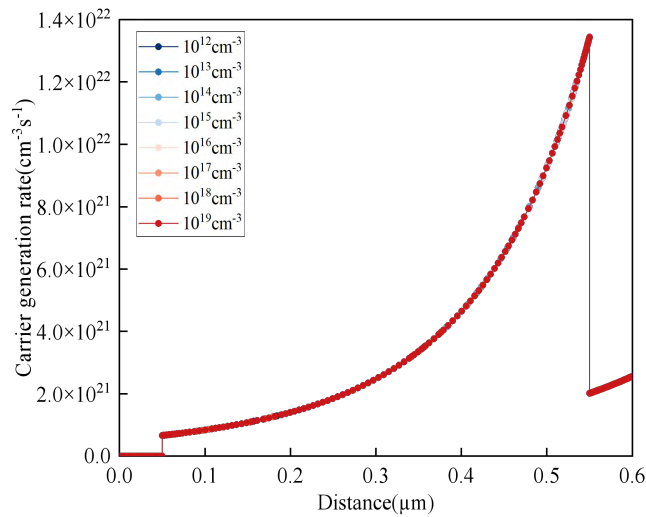


图 8 不同 N_A 下的载流子产生率

Fig. 8. Carrier generation rate under different N_A .

不同 N_A 下器件的阻抗数据如图9所示。由图9(a)可见，随着 N_A 逐渐增加，Nyquist图中的阻抗弧直径显著减小，这主要归因于 N_A 的提高增加了光活性层中的空穴浓度，增强了器件内部的内建电场，从而降低了界面电荷转移电阻并提升了空穴提取效率^[46]。如图9(b)和(c)所示，随着 N_A 增加， Z' 和 Z'' 的幅值均呈现下降趋势，器件总阻抗减小。这表明随着载流子浓度的提升，器件内部的电荷传输阻碍减小。同时，内建电场的增强加速了电荷向电极的漂移速度，有效缓解了界面处的光生载流子积累^[47]，这种阻抗特性的改善与 V_{oc} 和 FF 的提升趋势相吻合。

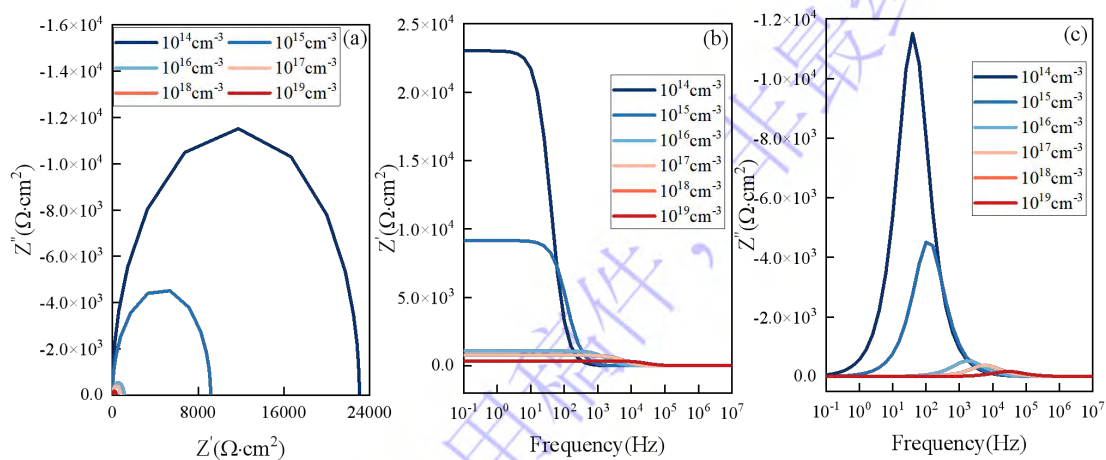


图9 不同 N_A 下器件的复阻抗数据(a) 奈奎斯特图; (b) 实部 Z' 随频率变化的趋势; (c) 虚部 Z'' 随频率变化的趋势

Fig.9. Complex impedance data of devices with different N_A : (a) Nyquist plot; (b) The trend of the real part Z' with frequency variation; (c) The trend of the imaginary part Z'' with frequency variation.

3.3 电池器件性能比较

将光活性层材料参数进行优化，设置3个器件光活性层的厚度为700 nm，缺陷态密度为 10^{14} cm^{-3} ，掺杂浓度为 10^{17} cm^{-3} ，3个器件优化前与优化后的性能差异如图10至图12所示。由仿真结果分析知，经过参数优化后， QE 提升，器件的光子吸收效率更高，载流子产生率被促进，而载流子复合率被抑制，载流子的传输与收集更有效，因此，优化后的器件 $J-V$ 特性更优。 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 以及 PCE 均有不同程度的提高，对于器件1： V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 以及 PCE 分别提升了25.36%，5.79%，3.62%，37.40%；对于器件2： V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 以及 PCE 分别提升了39.56%，4.48%，4.27%，52.01%；对于器件3： V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 以及 PCE 分别提升了55.58%，3.29%，6.61%，71.29%。优化后的器件性能得到提升。

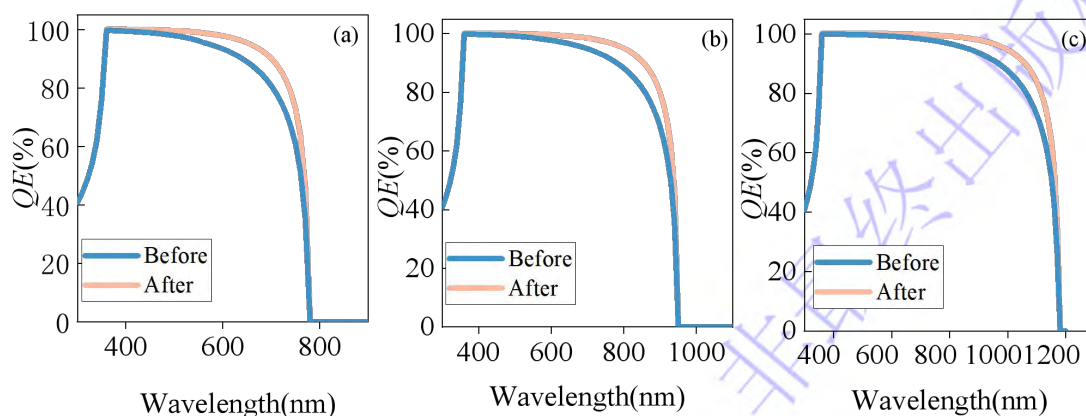


图10 3个器件优化前后的 QE :(a) 器件1; (b) 器件2; (c) 器件3

Fig.10. QE curves of three devices before and after optimization: (a) Device 1; (b) Device 2; (c) Device 3.

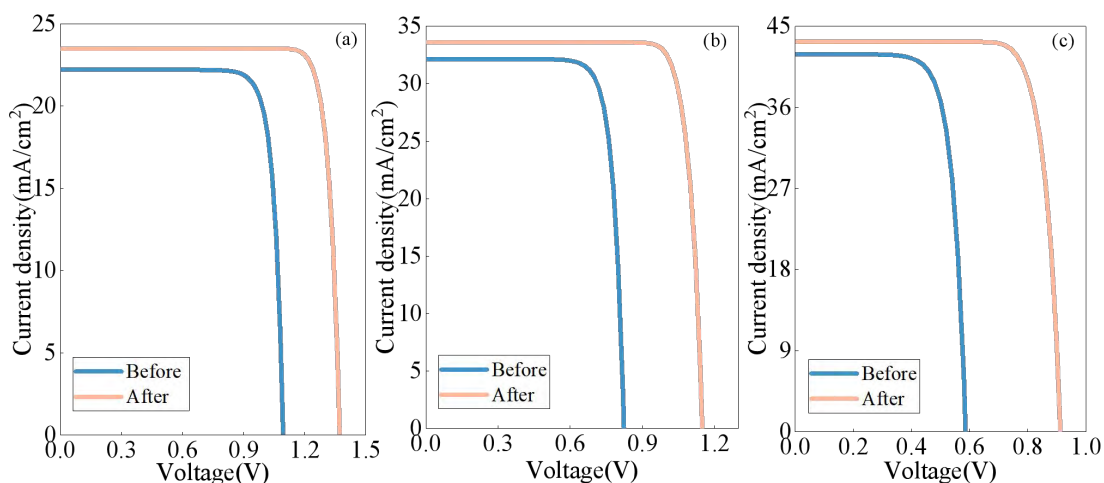


图11 3个器件优化前后的 J - V 特性曲线: (a) 器件1; (b) 器件2; (c) 器件3

Fig.11. J - V characteristic curves of three devices before and after optimization:

(a) Device 1; (b) Device 2; (c) Device 3.

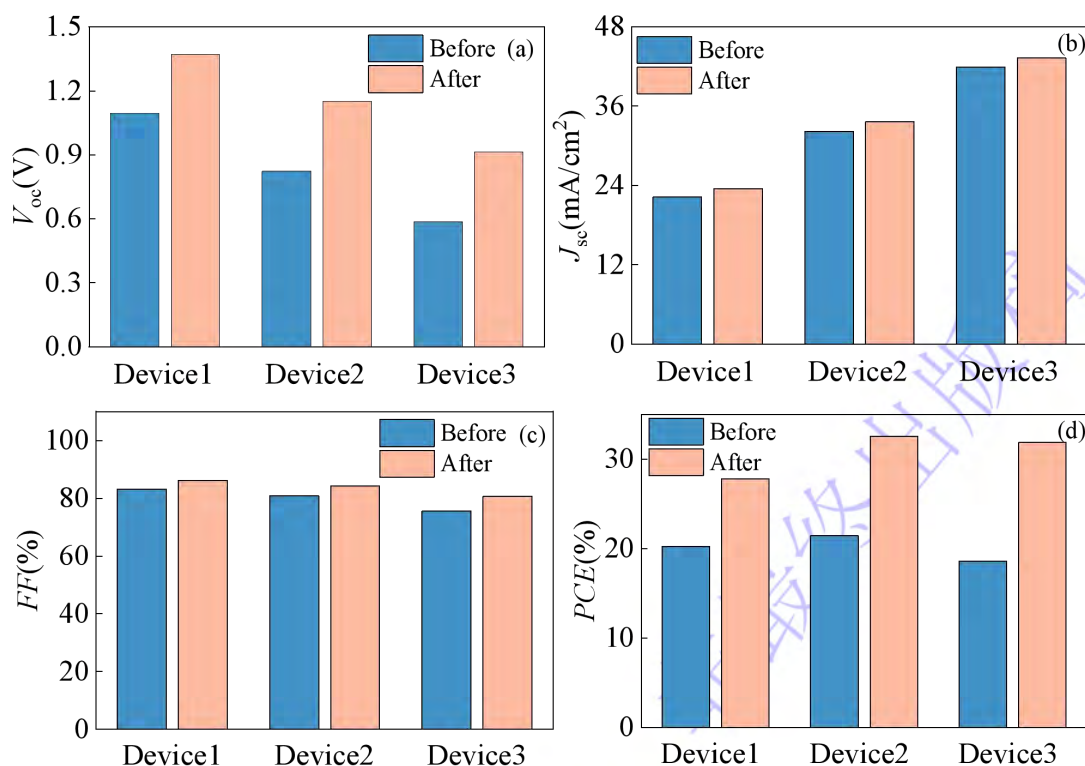


图12 3个器件优化前后的输出参数对比: (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF ; (d) PCE

Fig.12. Comparison of output parameters of three devices before and after optimization: (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF ; (d) PCE .

经过优化后, 相同条件下 3 个器件性能横向比较如图 13 所示。器件 1 输出 V_{oc} 较大, 而器件 3 输出 V_{oc} 较小。相反, 相同条件下, 器件 1 输出 J_{sc} 较小, 而

器件 3 输出 J_{sc} 较大。由图 13(a)可见，3 个器件在短波长区域均输出较高的 QE 值，原因是短波长高能光子能够有效克服材料的带隙能量，激发价带电子向导带的跃迁，从而实现高效的光生载流子产生与收集。但器件 3 在长波长区域表现出更好的 QE 响应，说明器件 3 对长波长光子具有更强的吸收和利用能力^[34]，光谱响应更有效。器件 1 的光活性层材料 Ca_3SbI_3 带隙最大，而器件 3 的光活性层材料 Ba_3SbI_3 带隙最小，因此，相同条件下，器件 3 光谱吸收范围更宽，光子吸收效率最高，有利于促进器件产生更多的光生载流子（如图 13(c)所示）。器件 3 在更宽的光谱范围内 QE 响应更佳，促进 J_{sc} 提升，因此，输出 J_{sc} 从大到小排序为器件 3 > 器件 2 > 器件 1。

根据 Shockley-Queisser (S-Q) 极限， V_{oc} 与光活性层的带隙密切相关，较大带隙的光活性层有助于促进器件输出较大的 V_{oc} 。另外， V_{oc} 依赖器件内部载流子复合的强弱，能带偏移、界面势垒以及迁移率等都会影响载流子的运动从而影响载流子复合率。根据图 13(d)，在相同条件下，器件 1 内部载流子复合率最小，而器件 3 载流子复合率最大。低的载流子复合率有利于促进 V_{oc} 提升。电子准费米能级(E_{fn}) 和空穴准费米能级(E_{fp}) 之差对 V_{oc} 有影响， E_{fn} 和 E_{fp} 差值越大，器件输出 V_{oc} 越大^[48]。由图 14 可见，器件 1 的 E_{fn} 和 E_{fp} 差值最大，而器件 3 的 E_{fn} 和 E_{fp} 差值最小。因此，输出 V_{oc} 从大到小排序为器件 1 > 器件 2 > 器件 3。

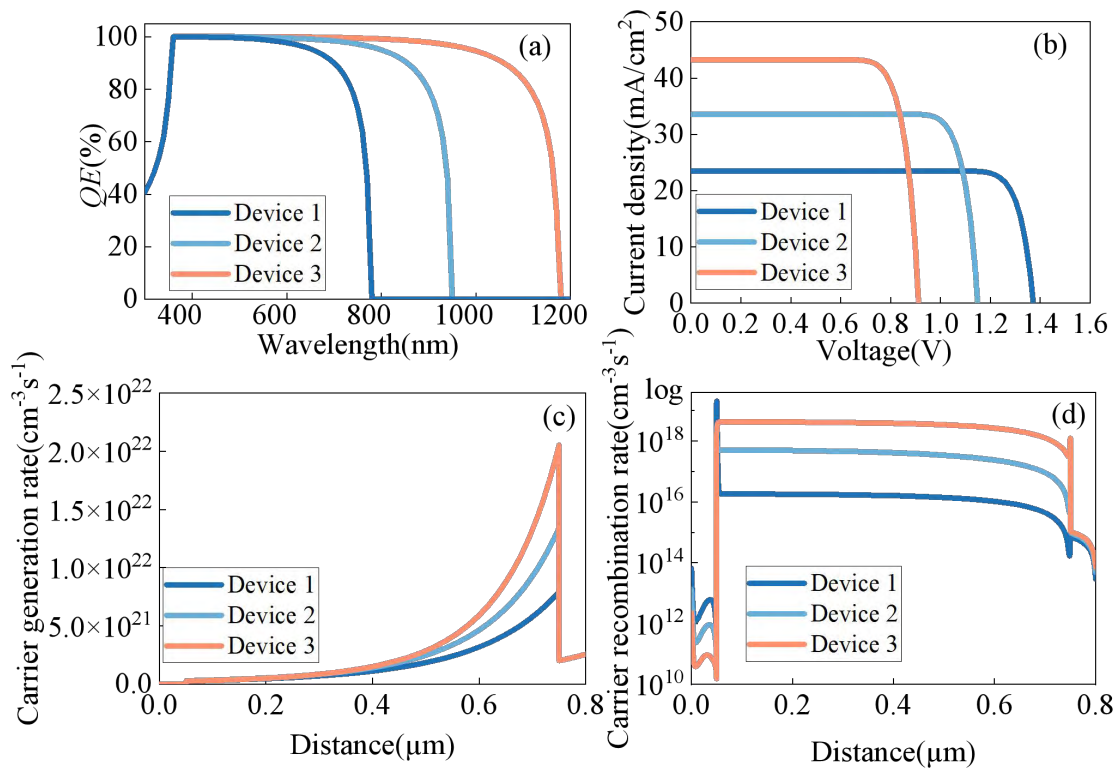


图13 相同条件下3个器件性能对比: (a) QE 曲线; (b) J - V 特性曲线; (c) 载流子产生率; (d) 载流子复合率

Fig.13. Comparison of performance among three devices under the same conditions: (a) QE curve; (b) J - V characteristic curve; (c) Carrier generation rate; (d) Carrier recombination rate.

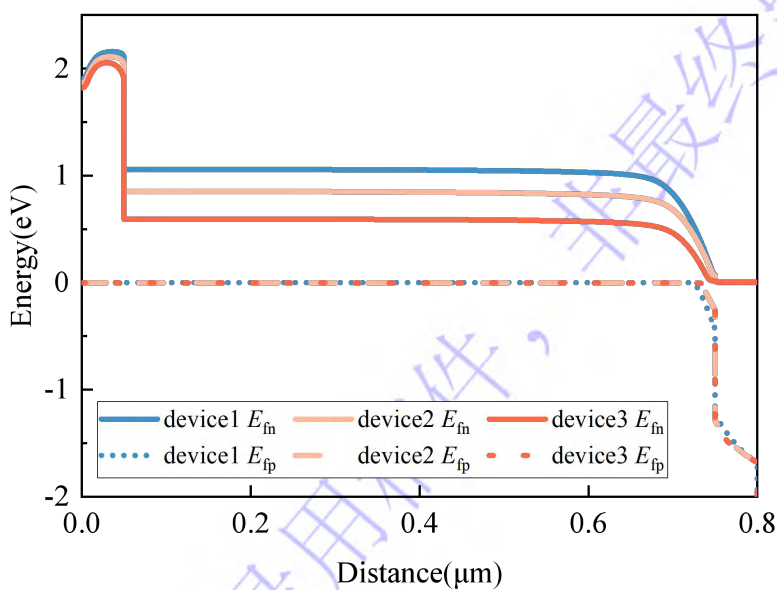


图 14 电子和空穴的准费米能级

Fig.14. Quasi-Fermi levels of electrons and holes.

将本文设计 $\text{FTO}/\text{SnS}_2/\text{Ca}_3\text{SbI}_3/\text{MoO}_3/\text{Au}$ 、 $\text{FTO}/\text{SnS}_2/\text{Sr}_3\text{SbI}_3/\text{MoO}_3/\text{Au}$ 和 $\text{FTO}/\text{SnS}_2/\text{Ba}_3\text{SbI}_3/\text{MoO}_3/\text{Au}$ 三个器件与近期被报道的 A_3SbI_3 基 PSCs 相关模拟工作进行对比，详见表 5。整体而言，仿真工作因在较为理想的环境下进行（如零反射损失、理想的光捕获以及无电阻损耗等），由数值仿真计算得到的器件性能普遍较高，仿真工作更多的是为实验制备提供指导思路。文献[12]研究的是以 Ca_3SbI_3 、 Sr_3SbI_3 和 Ba_3SbI_3 分别光活性层的无 HTL 器件结构，在结构上与本文研究的 N-I-P 型器件并不相同，相同光活性层材料所构建的器件，其性能低于本文的研究，原因可能是无 HTL 器件结构上光活性层与金属背电极直接接触，能级匹配不佳，一定程度抑制空穴的传输和收集。虽然文献[18]、[19]和[20]研究的是与本文相同的 N-I-P 型 PSCs，但文献[18]和[19]仅做了 Sr_3SbI_3 基 PSCs 性能的分析，而文献[20]仅做了 Sr_3SbI_3 基和 Ba_3SbI_3 基 PSCs 性能的分析。本文同时建模了 Ca_3SbI_3 基、 Sr_3SbI_3 基和 Ba_3SbI_3 基的电池器件，不仅从纵向维度上呈现材料参数优化前后每个器件的性能提升，也在横向维度上呈现不同器件在同一参数改变的过程中性能的差异。另外，在材料选择上，文献[19]以 WO_3 和 CuSbS_2 分别为 ETL 和 HTL，文献[20]以 ZnO 和 GO 分别为 ETL 和 HTL，而本文构建器件选择的 ETL 和 HTL 分别是 SnS_2 和 MoO_3 ，载流子传输层的特性以及其与光活性层间的能级匹配可导致器件性能差异，这也是文献[19]和[20]构建的模型输出性能低于本文的原因。文献[18]构建的 Sr_3SbI_3 基 PSCs 输出性能略高于本文构建的 Sr_3SbI_3 基器件。文献[18]进行了钙钛矿层厚度和缺陷态密度、载流子传输层缺陷态密度、掺杂浓度和厚度，界面缺陷态密度以及温度等多个参数的优化，而本文着重分析钙钛矿层厚度、掺杂浓度以及缺陷态密度的影响，并从阻抗角度分析了器件行为，优化钙钛矿层厚度、掺杂浓度以及缺陷态密度 3 个关键器件参数后，所构建的

Sr₃SbI₃ 基器件输出的器件性能与文献[18]相近。本文重点优化对性能最具决定性作用的光活性层的 3 个核心物理参数（厚度、缺陷、掺杂），实现了与复杂多参数优化工作相近的理论性能，突出了本文物理模型的针对性与高效性。通过结合器件输出参数和阻抗分析对 A₃SbI₃ 材料的对比研究，本文的工作为无铅铋基 PSCs 的结构设计提供了理论依据。

表 5 本文结果与同类型模型对比

Table 5. Comparison of the results of this paper with similar models.

Type	Device	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$FF(\%)$	$PCE(\%)$
Ca ₃ SbI ₃ -based	FTO/SnS ₂ /Ca ₃ SbI ₃ /Au ^[12]	1.11	21.87	85.85	20.87
	This paper: FTO/SnS ₂ /Ca ₃ SbI ₃ /MoO ₃ /Au	1.37	23.51	86.20	27.81
Sr ₃ SbI ₃ -based	FTO/SnS ₂ /Sr ₃ SbI ₃ /Au ^[12]	0.90	34.50	86.90	26.93
	FTO/SnS ₂ /Sr ₃ SbI ₃ /MoO ₃ /Ni ^[18]	1.11	34.72	85.92	33.25
	ITO/WO ₃ /Sr ₃ SbI ₃ /CuSbS ₂ /Au ^[19]	1.078	35.03	80.81	30.51
	ITO/ZnO/Sr ₃ SbI ₃ /GO/Au ^[20]	1.33	28.97	54.58	21.10
	This paper: FTO/SnS ₂ /Sr ₃ SbI ₃ /MoO ₃ /Au	1.15	33.59	84.30	32.56
Ba ₃ SbI ₃ -based	FTO/SnS ₂ /Ba ₃ SbI ₃ /Au ^[12]	0.80	44.24	85.65	30.26
	ITO/ZnO/Ba ₃ SbI ₃ /GO/Au ^[20]	0.56	23.0	72.0	23.66
	This paper: FTO/SnS ₂ /Ba ₃ SbI ₃ /MoO ₃ /Au	0.91	43.28	80.62	31.86

4 结 论

本文利用太阳能电池仿真软件 SCAPS-1D 对 12 种无铅 A₃SbI₃ 基电池器件进行建模，在 MoO₃、Spiro-OMeTAD、Cu₂O 和 P3HT 这 4 种 HTL 材料中，选择以 MoO₃ 构建模型时，器件界面能带匹配较佳，促进电池输出高的 PCE 。因此，选择以 Ca₃SbI₃、Sr₃SbI₃ 以及 Ba₃SbI₃ 分别作为光活性层，以 SnS₂ 和 MoO₃ 分别为 ETL 和 HTL 构建的模型，探讨光活性层厚度、缺陷态密度以及掺杂浓度对器件性能的影响以进行参数优化。根据仿真结果，增加光活性层的厚度，同时促进器

件对光子的吸收和载流子的复合，因此 J_{sc} 随着光活性层厚度增加而增加，而 V_{oc} 和 FF 逐渐减小。当光活性层厚度为 700 nm 时，器件输出最大 PCE 。增加光活性层缺陷态密度促进载流子复合率提升，抑制 V_{oc} 从而限制电池性能，控制光活性层缺陷态密度为 10^{14}cm^{-3} ，有利于器件保持良好性能。光活性层适当掺杂有利于增强器件内建电场，促进载流子分离，提升 V_{oc} 和 FF ，光活性层掺杂浓度为 10^{17}cm^{-3} 时，电池性能较佳。相较而言，宽带隙的 Ca_3SbI_3 基器件输出较大 V_{oc} 和较小 J_{sc} ，而窄带隙的 Ba_3SbI_3 基器件输出较小 V_{oc} 和较大 J_{sc} 。经过参数优化， Ca_3SbI_3 基、 Sr_3SbI_3 基及 Ba_3SbI_3 基电池器件输出效率分别提升了 37.40%, 52.01%, 71.29%。本文主要对无铅 A_3SbI_3 基钙钛矿太阳能电池进行数值模拟分析，下一步工作重点将在实验中验证模拟结果的可靠性，进一步优化器件结构以提升光电转换效率，为高性能无铅钙钛矿太阳能电池的设计提供理论支撑与实验依据。

参考文献

- [1]Sharif A, Meo M S, Chowdhury M A F, Sohag K 2021 *J. Cleaner Prod.* 292 126028
- [2]Hossain J, Rahman M, Moon M M A, Mondal B K, Rahman M F, Rubel M H 2020 *Eng. Res. Express* 2 045019
- [3]Rahman M F, Hossain J, Kuddus A, Tabassum S, Rubel M H, Rahman M M, Ismail A B M 2020 *J. Mater. Sci.* 55 7715
- [4]Biplab S R I, Ali M H, Moon M M A, Pervez M F, Rahman M F, Hossain J 2020 *J. Comput. Electron.* 19 342
- [5]Moon M M A, Rahman M F, Kamruzzaman M, Hossain J, Ismail A B M 2021 *Energy Rep* 7 1742
- [6]Thomas J P, Leung K T 2014 *Adv. Funct. Mater.* 24 4978

- [7]Petrović M, Chellappan V, Ramakrishna S 2015 *Sol. Energy* 122 678
- [8]Zhang W, Eperon G E, Snaith H J 2016 *Nat. Energy* 1 16048
- [9]Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* 131 6050
- [10]Wang M, Wang W, Ma B, Shen W, Liu L, Cao K, Huang W 2021 *Nano-Micro Lett.* 13 62
- [11]Feng H J, Zhang Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* 118
- [12]Harun-Or-Rashid M, Farhat L B, Brahmia A, Mohammed M K, Rahman M A, Azzouz-Rached A, Rahman M F 2024 *J. Mater. Sci.* , 5 6365
- [13]Ghosh A, Rahman M F, Islam M R, Islam M S, Amami M, Hossain M K, Ismail A B M 2023. *Heliyon* 9
- [14]Rahman M F, Rahman M H, Islam M R, Hossain M K, Ghosh A, Islam M S, Mahmood Q 2023 *J Mater. Sci.* 58 13100
- [15]Rahman M F, Rahman M A, Islam M R, Ghosh A, Bashar Shanto M A, Chowdhury M, Islam M A 2023 *AIP Adv.* 13(8).
- [16]Reza M S, Rahman M F, Kuddus A, Mohammed M K, Al-Mousoi A K, Islam M R, Hossain M K 2023 *RSC Adv.* 13 31330
- [17]Islam M S, Rahman M F, Islam M R, Mahmood Q, mana Al-Anazy M, Hasan M Z, Irfan, A 2024 *Chin. J. Phys.* 288 270
- [18]Reza M S, Rahman M F, Kuddus A, Reza M S, Monnaf M A, Islam M R, Ezzine S 2024 *Energy Fuels* 38 2327
- [19]Mim M K, Biswas S K 2025 *Adv. Mater. Sci. Eng.* 1 7134012
- [20]Rehan S, Qasim I, Nasir M F, Malik M I 2026 *Semicond. Sci. Technol.* 41 015018
- [21]Burgelman M, Nollet P, Degraeve S 2000 *Thin solid films* 361 527

- [22]Kumar S, Bharti P, Pradhan B 2023 *Sci. Rep.* 13 10511
- [23]Yuan X, Zhang Z F, Wang M J, He D M, Lu Y S, Hong F, Jiang Z M, Xu R, Wang Y M, Ma Z Q, Song H W, Xu F 2025 *Acta Phys. Sin.* 74 368 (in Chinese) [袁翔, 张子发, 王明吉, 何丹敏, 鹿颖申, 洪峰, 蒋最敏, 徐闰, 王应民, 马忠权, 宋宏伟, 徐飞 2025 物理学报 74 368]
- [24]Sakib N A, Ahammed R, Tarekuzzaman M, Al-Dmour H, Rasheduzzaman M, Sakib M N, Hasan M Z 2025 *AIP Adv.* 15
- [25] Hossain M K, Toki G F I, Kuddus A, Mohammed M K, Pandey R, Madan J, Samajdar D P 2023 *Mater. Chem. Phys.* 308 128281
- [26]Tukadiya N A, Ponkiya Z D, Joshi N, Upadhyay D, Jha P K 2025 *Sol. Energy* 300 113760
- [27]Ravidas B K, Roy M K, Samajdar D P. 2023 *Sol. Energ* 249 163
- [28]Ravidas B K, Roy M K, Samajdar D P. 2024 *ACS Appl. Electron. Mater.* 6 5126
- [29]Ghebouli M A, Ghebouli B, Larbi R, Chihi T, Fatmi M. 2021 *Optik* 241 166203.
- [30]Li W, Li W, Feng Y, Yang C 2019 *Sol. Energy* 180 207
- [31]Hossain M K, Toki G F I, Kuddus A, Rubel M H K, Hossain M M, Bencherif H, Mushtaq M 2023 *Sci. Rep.* 13 2521.
- [32]Rahman M F, Rahman M, Hossain M F, Islam B, Al Ahmed S R, Irfan A 2025 *Adv. Photonics Res.* 6 2400148
- [33]Sebastian V, Kurian J 2021 *Sol. Energy* 221 99
- [34]Li S W, Zhou B, Zhao Q R, Yang X B, Xie Z X, Duan Z Q, Zhao E M, Hu Y M 2025 *Acta Phys. Sin.* 74 328 (in Chinese) [李诗文, 周豹, 赵啟融, 杨小波, 谢再新, 段卓琦, 赵恩铭, 胡永茂 2025 物理学报 74 328]

- [35]Islam B, Khan T M, Rahaman M M, Al Ahmed S R 2026 RSC Adv. 16 1172
- [36]Garmim T, Soussi L, Benaissa N, El Boughdadi M, Rhalmi O, El Jouad Z, Monkade M 2025 J. Optics. 54 1904
- [37]Minemoto T, Murata M 2015 Sol. *Energy Mater. Sol. Cells* 133 8
- [38]Gan Y J, Jiang Q B, Qin B Y, Bi X G, Li Q L 2021 *Acta Phys. Sin.* 70 320 (in Chinese) [甘永进, 蒋曲博, 覃斌毅, 毕雪光, 李清流 2021 物理学报 70 320]
- [39]Elmelouky A, Njema G G, Kibet J K. 2025 *Renew. Energy* 242 22365
- [40]Mortadi A, El Hafidi E, Monkade M, El Moznine R 2024 *Mater. Sci. Energy Technol.* 7 158
- [41]Mortadi A, Tabbai Y, El Hafidi E, Nasrellah H, Chahid E, Monkade M, El Moznine R 2025. *Clean. Eng. Technol.* 24 100876
- [42]Banik S, Das A, Das B K, Islam N 2024 *Heliyon* 10
- [43]Chen Y, Shen H, Altermatt P P. 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 120 356
- [44]Biswas S K, Ahmed M M, Orthe M F, Sumon M S, Sarker K 2023 *Eur. J. Electr. Eng. Comput. Sci.* 7 63
- [45]Jiang C S , Yang M , Zhou Y, To, B, Nanayakkara S U, Luther J M, Al-Jassim M M 2015 *Nat. Commun.* 6 8397
- [46]Tabbai Y, Mortadi A, Lifi H, Nasrellah H 2026 *Eng.* 72 55
- [47]Njema G G, Zari R, Elmesbahi E, Elmelouky A, El Rharib A, Amine A, Zazoui M 2025 *Nano Sel.* e70091
- [48]Ryu S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Yang W S, Seo J, Seok S I 2014 *Energy Environ. Sci.* 7 2614

Numerical simulation and performance analysis of lead-free A_3SbI_3 ($A=Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$) based perovskite solar cells*

Gan Yong-jin¹⁾²⁾ Wang Yu-xin³⁾ Zhong Da-hong³⁾ Luo Yi-ying³⁾ Li Qing-liu³⁾† Qin

Min-ling³⁾

1) (Center for Applied Mathematics of Guangxi, Yulin Normal University, Yulin 537000, China)

2) (Guangxi Colleges and Universities Key Lab of Complex System Optimization and Big Data Processing, Yulin Normal University, Yulin 537000, China)

3) (School of Physics and Telecommunication Engineering, Yulin Normal University, Yulin 537000, China)

Abstract

Lead-based perovskite solar cells suffer from toxicity and inadequate stability, driving the pursuit of lead-free alternatives. In this work, a comprehensive modeling analysis was conducted on lead-free A_3SbI_3 -based ($A=Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$) solar cells using SCAPS-1D simulation. Twelve initial device architectures were designed with Ca_3SbI_3 , Sr_3SbI_3 , and Ba_3SbI_3 as photoactive layers, SnS_2 as the electron transport layer, and MoO_3 , Spiro-OMeTAD, Cu_2O and P3HT as hole transport layers, respectively. Energy level alignment and interfacial energetics analysis reveal MoO_3 as the optimal hole transport layer due to its superior band matching with the photoactive layer. Consequently, the three devices with superior performance among the initial models, $FTO/SnS_2/Ca_3SbI_3/MoO_3/Au$, $FTO/SnS_2/Sr_3SbI_3/MoO_3/Au$ and $FTO/SnS_2/Ba_3SbI_3/MoO_3/Au$, were selected for performance evaluation and parameter optimization. The simulation work systematically analyzed the impact of the thickness, defect density, and doping concentration of the photoactive layer on the photovoltaic performance of the solar cells. Based on the analysis of simulation results, the QE of the devices improves as the thickness of the photoactive layer increases, leading to a

progressive increase in J_{sc} . However, excessive thickness promotes carrier recombination, resulting in a reduction in V_{oc} and FF . Increasing the thickness of the photoactive layer leads to a reduction in total impedance due to the enhanced carrier concentrations, although this occurs at the expense of extended recombination paths. When the photoactive layer thickness reaches 700 nm, all three devices attain their maximum $PCEs$. The higher defect density in the photoactive layer leads to a decrease in recombination resistance and exacerbates non-radiative recombination. When the defect density of the photoactive layer is maintained at 10^{14} cm^{-3} , the devices achieve superior photovoltaic performance. Elevating the acceptor doping concentration of the photoactive layer enhances the built-in electric field and reduces the charge transfer resistance, thereby facilitating efficient hole extraction and improving the V_{oc} and the FF . The V_{oc} exhibits a more pronounced sensitivity to the acceptor doping concentration of the photoactive layer compared to the J_{sc} . To achieve optimal photovoltaic performance, the doping concentration should be maintained above 10^{15} cm^{-3} , with the devices exhibiting superior performance at a concentration of 10^{17} cm^{-3} . Under identical conditions, the Ca_3SbI_3 -based device exhibits the highest V_{oc} , whereas the Ba_3SbI_3 -based device shows the lowest V_{oc} . Conversely, the Ca_3SbI_3 -based device demonstrates the lowest J_{sc} , while the Ba_3SbI_3 -based device achieves the highest J_{sc} . Ca_3SbI_3 possesses the widest bandgap, while Ba_3SbI_3 exhibits the narrowest bandgap. The narrower bandgap of Ba_3SbI_3 enables a broader spectral response and enhanced photon-to-current conversion, thereby yielding the highest J_{sc} . Among the three devices, the Ca_3SbI_3 -based device exhibits the lowest carrier recombination rate, leading to its highest V_{oc} . Following systematic parameter optimization, the devices achieved significantly enhanced photovoltaic performance. The Ca_3SbI_3 -based, Sr_3SbI_3 -based, and Ba_3SbI_3 -based devices exhibited PCE improvements of 37.40%, 52.01%, and 71.29%, respectively, highlighting the great potential of these

antimony-based perovskites for high-efficiency solar harvesting. This work provides a theoretical foundation for the development of high-efficiency, thermally stable, and eco-friendly perovskite solar cells.

Keywords: Perovskite solar cells, Numerical simulation, SCAPS-1D, Parameter optimization

* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangxi Province, China (Grant No. 2026GXNSFHA00640366), Basic Ability Improvement Project for Scientific Research of Middle-aged and Young Teachers of Guangxi Universities (Grant No. 2021KY0586).

These authors contributed equally.

† Corresponding author.E-mail:qll@yly.edu.cn
The first author.E-mail:yongjin_gan@yly.edu.cn

录用稿件，非最终出版稿