



锡基钙钛矿太阳能电池载流子传输层的探讨

甘永进 蒋曲博 覃斌毅 毕雪光 李清流

Carrier transport layers of tin-based perovskite solar cells

Gan Yong-Jin Jiang Qu-Bo Qin Bin-Yi Bi Xue-Guang Li Qing-Liu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 038801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201219

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201219>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双添加剂处理电子传输层富勒烯衍生物[6, 6]-苯基-C61丁酸甲酯对钙钛矿太阳能电池性能的影响

Influence of phenyl-C61-butyrac acid methyl ester (PCBM) electron transport layer treated by two additives on perovskite solar cell performance

物理学报. 2017, 66(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.118801>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

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

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

氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>

喷墨打印钙钛矿太阳能电池研究进展与展望

Inkjet printed perovskite solar cells: progress and prospects

物理学报. 2019, 68(15): 158807 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190302>

n-i-p结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展

Research progress of interface passivation of n-i-p perovskite solar cells

物理学报. 2019, 68(15): 158803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190468>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

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

锡基钙钛矿太阳能电池载流子传输层的探讨*

甘永进¹⁾ 蒋曲博²⁾ 覃斌毅¹⁾ 毕雪光^{1)†} 李清流¹⁾

1) (玉林师范学院, 物理与电信工程学院, 玉林 537000)

2) (桂林电子科技大学, 广西光电信息处理重点实验室, 桂林 541004)

(2020年7月29日收到; 2020年9月1日收到修改稿)

锡基钙钛矿太阳能电池可避免铅元素对环境带来的污染, 近年来已成为光伏领域的研究热点. 本文以 SCAPS-1D 太阳能电池数值模拟软件为平台, 对不同电子传输层和不同空穴传输层的锡基钙钛矿太阳能电池器件的性能进行数值仿真对比, 从理论上分析不同载流子传输层的锡基钙钛矿太阳能电池的性能差异. 结果显示, 载流子传输层与钙钛矿层的能带对齐对电池性能至关重要. 电子传输层具有更高的导带或电子准费米能级以及空穴传输层具有更低的价带或空穴准费米能级时, 对电池输出更大的开路电压有促进作用. 另外, 当电子传输层的导带高于钙钛矿层导带或钙钛矿层的价带高于空穴传输层的价带时, 钙钛矿层与载流子传输层界面形成 spike 势垒, 界面复合机制相对较弱, 促使电池获得更佳的性能. 当 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 和 MASnBr_3 分别作为电子传输层和空穴传输层时, 与其他材料相比, 获得了更优的输出特性: 开路电压 $V_{oc} = 0.94\text{ V}$, 短路电流密度 $J_{sc} = 30.35\text{ mA/cm}^2$, 填充因子 $\text{FF} = 76.65\%$, 功率转换效率 $\text{PCE} = 21.55\%$, 可认为 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 和 MASnBr_3 是设计锡基钙钛矿太阳能电池结构合适的载流子传输层材料. 这些模拟结果有助于实验上设计并制备高性能的锡基钙钛矿太阳能电池.

关键词: 锡基钙钛矿太阳能电池, 准费米能级, 电子传输层, 空穴传输层

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

DOI: 10.7498/aps.70.20201219

1 引言

因钙钛矿材料具有较长的电子-空穴扩散长度、较大的光学吸收系数、较强的激子跃迁及可低温制备等优点, 其已经成为光伏太阳能领域的研究热点. 以钙钛矿材料作为光活性层的太阳能电池器件, 加工工艺简单且功率转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 高^[1,2], 故有机-无机金属卤化物钙钛矿太阳能电池 (organic-inorganic metal halide perovskite solar cells, PSCs) 已经引起了广泛的研究兴趣, 自 2009 年首次报道以来, PSCs 的 PCE 在十年内已由最初的 2.2% 提升到了 25.2%^[3]. 甲基铵铅三碘化物 (lead methylammoniumiodide,

MAPbI_3) 普遍被认为是一种性能较佳的钙钛矿材料, 也是目前钙钛矿太阳能电池领域最常用的活性层材料. 但由于铅元素具有毒性, 故 MAPbI_3 太阳能电池的商业应用受到了限制^[4-6]. 因此, 无铅 PSCs 的研究逐渐成为了光伏技术领域的热点. 另外, 因电子传输层 (electron transport layer, ETL) 及空穴传输层 (hole transport layer, HTL) 对电子或空穴的运输以及提取有促进作用, 故高性能的 PSCs 设计中, ETL 和 HTL 是至关重要的组成部分. 其中, 二氧化钛 (titanium dioxide, TiO_2) 和 2,2',7,7'-四 [N,N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9,9'-螺二芴 (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene, sprio-OMeTAD) 分别是最常用的 ETL 和 HTL 材料. 然而, TiO_2 需

* 广西自然科学基金青年基金 (批准号: 2019GXNSFB245076) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xgb@yhu.edu.cn

要高温制备,而 spiro-OMeTAD 价格昂贵,并且它们特性不稳定,对电池性能带来不利影响,所以 PSCs 的应用推广进一步受挫,故探究新型材料作为 ETL 和 HTL 意义重大.最新的研究表明,相比于有机材料,无机材料具有更良好的稳定性以及更高的载流子迁移率^[7-9],因此将无机材料作为载流子传输层应用于 PSCs 的研究至关重要.

为了避免具有毒性的 Pb 元素,Sn 基、Ag 基、Sb 基、Bi 基、Cu 基以及 Ge 基卤化物钙钛矿太阳能电池逐渐被广泛研究^[10-12].其中,CH₃NH₃SnI₃ 的光学带隙为 1.3 eV,被认为是取代卤化铅 PSCs 活性层的较佳材料^[13].2019 年 Chen 等^[14]提出了以 Cs₂TiBr₆ 为活性层的 PSC 器件,并在实验上实现了 3.3% 的 PCE. Chakraborty 等^[15]于 2019 年对以 Cs₂TiX₆ (X = Br⁻, I⁻, F⁻, Cl⁻) 为活性层的 PSCs 进行模拟仿真研究,进一步通过理论探讨无铅钙钛矿太阳能电池结构的设计.为了获得较佳的无机电荷传输材料,具有高迁移率的氧化锌锡 (zinc tin oxide, ZTO) 薄膜被用作 ETL 进行器件设计,并且取得了 PCE 为 24.07%、开路电压 V_{oc} 为 1.13 eV、短路电流密度 J_{sc} 为 23.18 mA/cm²、填充因子 (fill factor, FF) 为 67.66% 的 $J-V$ 特性^[16].通过控制添加到含有 Cd 离子和 S 离子溶液中的 Zn 的含量,使硫化锌镉 (cadmium zinc sulfide, Cd_{1-x}Zn_xS) 作为 ETL 的带隙可调, Cd_{1-x}Zn_xS 的带隙取决于 Zn 的浓度^[13],可调节的带隙改善了电池的性能.2019 年 Lakhdar 和 Hima^[17]对铟镓锌氧化物 (indium gallium zinc oxide, IGZO)、二氧化锡 (stannic oxide, SnO₂)、富勒烯 ([60]fullerene, C60)、TiO₂ 以及氧化锌 (zinc oxide, ZnO) 作为 ETL 材料的 Ge 基钙钛矿太阳能电池进行了探讨,并表明了 C60 作为 ETL 时,数值模拟研究中可获得 13.5% 的 PCE.无机 P 型材料作为 HTL 不仅可以节省成本,而且对电池性能的增强有一定的促进作用.2019 年 Azri 等^[18]对氧化镍 (nickel(II) oxide, NiO)、硫氰酸亚铜 (cuprous thiocyanate, CuSCN)、聚 (3-己基噻吩-2,5-二基) (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), P3HT) 及碘化亚铜 (cuprous iodide, CuI) 等无机材料与 spiro-OMeTAD 进行探讨和研究,结果表明以 CuSCN 作为 HTL 时,理论上可获得 25.02% 的 PCE.2018 年, Sajid 等^[19]对以 NiO 为新型 HTL 材料的太阳能电池进行数值仿真,旨在获得高性能的 PSCs.

为探讨较为合适的载流子传输层材料以设计高性能的锡基 PSCs,本文以 SCAPS-1D 太阳能电池数值模拟软件为平台,探讨结构为 Glass/FTO(SnO₂:F)/ETL/CH₃NH₃SnI₃/HTL/Au 的锡基 PSCs 的关键性能参数.其中 C60、硫化镉 (cadmium sulfide, CdS)、Cd_{0.5}Zn_{0.5}S、IGZO、[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯 ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM) 及 ZnO 被用作 ETL 进行电池结构设计,并与传统的 TiO₂ 进行对比分析,而氧化亚铜 (copper(I) oxide, Cu₂O)、CuI、CuSCN、MASnBr₃、NiO、聚 (3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸 (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 及 spiro-OMeTAD 分别作为 HTL 进行探讨与比较,为设计出高性能的锡基 PSCs 电池提供理论指导.

2 材料与方 法

2.1 器件结构及参数

为探讨锡基 PSCs 器件结构中,不同材料作为 ETL 或 HTL 的性能差异以选取合适的材料作为相应的载流子传输层,本文首先基于普遍常用的 TiO₂ 和 spiro-OMeTAD 分别作为 ETL 和 HTL 进行电池结构设计,再分别设计不同的材料作为载流子传输层以进行对比分析.本文设计的初始器件结构见图 1,由图可见, MASnI₃ 作为光吸收层, SnO₂:F 和 Au 分别作为透明导电电极和金属背电极.基本的仿真参数均从已经被报道的实验和理论研究中选取^[13,18,20,21],见表 1.其中, Thickness 为厚度, E_g 为禁带宽度, χ 为电子亲和势, ϵ_r 是相对介电常数, N_c 和 N_v 分别是导带有效状态密度和价带有效状态密度, μ_n 和 μ_p 分别代表电子和空穴迁

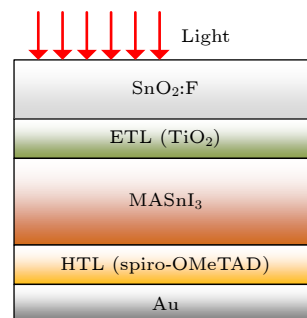


图 1 初始器件结构

Fig. 1. Initial device structure.

移率, N_d 和 N_a 分别是施主掺杂浓度和受主掺杂浓度, N_t 是缺陷浓度.

另外, 将钙钛矿吸收层的缺陷类型设置为高斯、中性, 特征能为 0.1 eV, 能级位于价带之上 0.6 eV. 为使仿真结果更贴合实际^[13,22–24], 在 ETL 和钙钛矿层以及钙钛矿层和 HTL 之间分别插入两层界面层, 两层界面层的缺陷类型均设置为单一、中性, 能级位于价带之上 0.6 eV. 仿真过程是在 AM1.5G 的太阳能照明、100 mW/cm² 的入射功率密度下进行.

为了与以 TiO₂ 和 spiro-OMeTAD 作为载流子传输层的 PSCs 进行性能比较, 本文分析了不同的材料作为 ETL 和 HTL 的电池结构的输出特性. 其中, 作为 ETL 用于分析研究的材料包括 C60, CdS, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S, IGZO, PCBM 及 ZnO, 而 Cu₂O, CuI, CuSCN, MASnBr₃, NiO 和 PEDOT:PSS 作为 HTL 材料与 spiro-OMeTAD 进行比较. 这些材

料的仿真参数均根据已经被报道的实验和理论研究进行选取^[13,17,18,20,25,26], 分别见表 2 和表 3.

2.2 数值仿真

本文采用一维太阳能电池仿真软件 SCAPS-1D 进行数值研究^[25], SCAPS-1D 基于半导体器件边界条件、泊松方程、电子及空穴连续性方程, 求解电子和空穴的准费米能级、器件特定位置的静电势等, 进一步可以对电池器件进行电容-频率、电容-电压、光谱响应以及电流-电压特性的模拟计算. 其中, 泊松方程、电子及空穴连续性方程分别如 (1)–(3) 式所示:

$$\frac{d}{dx} \left[\varepsilon(x) \frac{d\psi}{dx} \right] = q [p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x) + p_t(x) - n_t(x)], \quad (1)$$

表 1 基本仿真参数

Table 1. Basic simulation parameters.

Parameter	SnO ₂ :F	TiO ₂	MASnI ₃	spiro-OMeTAD
Thickness/nm	500 ^[13]	100 ^[21]	500 ^[13]	200 ^[18]
E_g /eV	3.5 ^[13]	3.2 ^[18]	1.3 ^[13]	3.0 ^[20]
χ /eV	4.0 ^[13]	3.9 ^[18]	4.17 ^[13]	2.45 ^[20]
ε_r	9.0 ^[13]	9.0 ^[18]	8.2 ^[13]	3.0 ^[20]
N_c /cm ⁻³	1×10^{19} ^[13]	1×10^{21} ^[18]	1×10^{18} ^[13]	1×10^{19} ^[21]
N_v /cm ⁻³	1×10^{19} ^[13]	2×10^{20} ^[18]	1×10^{18} ^[13]	1×10^{19} ^[21]
μ_n /(cm ² ·V·s ⁻¹)	100 ^[13]	20 ^[18]	1.6 ^[13]	0.0002 ^[20]
μ_p /(cm ² ·V·s ⁻¹)	25 ^[13]	10 ^[18]	1.6 ^[13]	0.0002 ^[20]
N_d /cm ⁻³	2×10^{19} ^[13]	1×10^{17} ^[18]	0 ^[13]	0 ^[20]
N_a /cm ⁻³	0 ^[13]	0 ^[18]	1×10^{16} ^[13]	2×10^{18} ^[20]
N_t /cm ⁻³	1×10^{15} ^[18]	1×10^{15} ^[18]	1×10^{15} ^[13]	1×10^{15} ^[20]

表 2 不同 ETL 材料的参数

Table 2. Input parameters of the proposed ETL materials.

Parameter	C60	CdS	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	IGZO	PCBM	ZnO
E_g /eV	1.7 ^[17]	2.4 ^[25]	2.8 ^[13]	3.05 ^[18]	2 ^[18]	3.3 ^[17]
χ /eV	3.9 ^[17]	4.2 ^[25]	3.8 ^[13]	4.16 ^[18]	3.9 ^[18]	4.1 ^[17]
ε_r	4.2 ^[17]	10 ^[25]	10 ^[13]	10 ^[18]	3.9 ^[18]	9 ^[17]
N_c /cm ⁻³	8×10^{19} ^[17]	2.2×10^{18} ^[25]	1×10^{18} ^[13]	5×10^{18} ^[18]	2.5×10^{21} ^[18]	4×10^{18} ^[17]
N_v /cm ⁻³	8×10^{19} ^[17]	1.8×10^{19} ^[25]	1×10^{18} ^[13]	5×10^{18} ^[18]	2.5×10^{21} ^[18]	1×10^{19} ^[17]
μ_n /(cm ² ·V·s ⁻¹)	0.08 ^[17]	100 ^[25]	100 ^[13]	15 ^[18]	0.2 ^[18]	100 ^[17]
μ_p /(cm ² ·V·s ⁻¹)	0.0035 ^[17]	25 ^[25]	25 ^[13]	0.1 ^[18]	0.2 ^[18]	25 ^[17]
N_d /cm ⁻³	2.6×10^{18} ^[17]	1×10^{17} ^[25]	1×10^{17} ^[13]	1×10^{18} ^[18]	2.93×10^{17} ^[18]	1×10^{18} ^[26]
N_a /cm ⁻³	0 ^[17]	0 ^[25]	0 ^[13]	0 ^[18]	0 ^[18]	0 ^[26]
N_t /cm ⁻³	1×10^{14} ^[17]	1×10^{17} ^[25]	1×10^{15} ^[13]	1×10^{15} ^[18]	1×10^{15} ^[18]	1×10^{15} ^[26]

表 3 不同 HTL 材料的参数
Table 3. Input parameters of the proposed HTL materials.

Parameter	Cu ₂ O	CuI	CuSCN	MASnBr ₃	NiO	PEDOT:PSS
E_g/eV	2.17 [26]	2.98 [18]	3.4 [18]	2.15 [13]	3.8 [18]	2.2 [18]
χ/eV	3.2 [26]	2.1 [18]	1.9 [18]	3.39 [13]	1.46 [18]	2.9 [18]
ϵ_r	6.6 [20]	6.5 [18]	10 [18]	8.2 [13]	11.7 [20]	3 [18]
N_c/cm^{-3}	2.5×10^{20} [20]	2.8×10^{19} [18]	1.7×10^{19} [18]	1×10^{18} [13]	2.5×10^{20} [20]	2.2×10^{15} [18]
N_v/cm^{-3}	2.5×10^{20} [20]	1×10^{19} [18]	2.5×10^{21} [18]	1×10^{18} [13]	2.5×10^{20} [20]	1.8×10^{18} [18]
$\mu_n/(\text{cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1})$	80 [20]	0.00017 [18]	0.0001 [18]	1.6 [13]	2.8 [20]	0.02 [18]
$\mu_p/(\text{cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1})$	80 [20]	0.0002 [18]	0.1 [18]	1.6 [13]	2.8 [20]	0.0002 [18]
N_d/cm^{-3}	0 [20]	0 [18]	0 [18]	0 [13]	0 [18]	0 [18]
N_a/cm^{-3}	1×10^{18} [26]	1×10^{18} [18]	1×10^{18} [18]	1×10^{18} [13]	1×10^{18} [18]	3.17×10^{14} [18]
N_t/cm^{-3}	1×10^{15} [26]	1×10^{15} [18]	1×10^{14} [18]	1×10^{15} [13]	1×10^{14} [18]	1×10^{15} [18]

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} + R_n(x) - G(x) = 0, \quad (2)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} + R_p(x) - G(x) = 0, \quad (3)$$

其中, ϵ 是相对介电常数, N_A^- 和 N_D^+ 分别为电离受主浓度和电离施主浓度, ψ 是静电势, x 是位置坐标, p_t 和 n_t 分别表示捕获空穴和捕获电子的浓度, p 和 n 分别表示自由空穴和自由电子的浓度, J_n 和 J_p 分别表示光生电子电流密度和光生空穴电流密度, $R_n(x)$ 和 $R_p(x)$ 表示电子和空穴的复合率, 而 $G(x)$ 表示光生产生率, q 是电子电量.

一般情况下, (1)—(3) 式构成的非线性微分方程组难以求解, 但若空穴和电子流密度及器件两端电势这些边界条件确定, 可以求解出电子和空穴的浓度以及电场等, 进一步可得到电池器件的其他相关工作参数. 将背接触处的电势设为 0, 则背接触处的边界条件为

$$\phi(L) = 0, \quad (4)$$

$$J_n(L) = -qS_{n'}^b [n'(L) - n_{\text{eq}}(L)], \quad (5)$$

$$J_p(L) = qS_{p'}^b [p'(L) - p_{\text{eq}}(L)]. \quad (6)$$

而前接触处的边界条件为

$$\phi(0) = \phi_f - \phi_b + V_{\text{app}}, \quad (7)$$

$$J_n(0) = qS_n^f [n'(0) - n_{\text{eq}}(0)], \quad (8)$$

$$J_p(0) = -qS_{p'}^f [p'(0) - p_{\text{eq}}(0)]. \quad (9)$$

其中, 上标 f 和 b 分别表示前电极和后电极, V_{app} 表示在器件上所加的偏压, ϕ_f 和 ϕ_b 表示前、后接触金属的功函数, p_{eq} 和 n_{eq} 分别表示热平衡条件下电极界面的空穴和电子浓度, p' 和 n' 分别是接触

处的载流子浓度, $S_{p'}^f$, $S_{n'}^f$, $S_{p'}^b$, $S_{n'}^b$ 分别表示前后两个电极对空穴和电子的表面复合速率.

结合边界条件, 通过对上述泊松方程以及电子和空穴连续性方程这几个基本半导体器件微分方程组求解, 就可以对太阳能电池器件的电容-频率、电容-电压、光谱响应以及电流-电压特性进行模拟计算, 进而探讨电池器件的相关性能.

3 结果与讨论

3.1 不同 ETL 材料对电池性能的影响

为了与以 TiO_2 作为 ETL 的电池器件进行性能比较, 厚度为 100 nm 的 C60 , CdS , $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$, IGZO , PCBM 和 ZnO 分别作为 ETL 进行电池结构设计. 不同材料作为 ETL 的 PSCs 的输出参数如表 4 所列. 由表 4 可见, 以 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 为 ETL 的电池器件获得了最大的 V_{oc} , 而以 CdS 为 ETL 的电池器件获得了最小的 V_{oc} . 输出 V_{oc} 从高到低的排序依次为: $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S} > \text{C60}(\text{TiO}_2) > \text{ZnO}(\text{PCBM}) > \text{IGZO} > \text{CdS}$, 除 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 外, 其他材料构建的电池结构输出 V_{oc} 差异较小.

当 ETL 有更高的导带或更高的电子准费米能级时 [27], 可对电子的注入和运输有促进作用, 进而有效地增大 V_{oc} . 由图 2 不同 ETL 材料的能带图可见, 不同材料的导带值由高到低排序为: $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S} > \text{C60}(\text{TiO}_2, \text{PCBM}) > \text{ZnO} > \text{IGZO} > \text{CdS}$. $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 导带最高, 而 CdS 导带最低, 因此分别输出了最大和最小的 V_{oc} . 由图 3 器件的电子准费米能级可见, 除了 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 所构建电池的 ETL 的电子准费米能级较高, 其他材料作为

表 4 不同 ETL 材料的 PSC 输出参数
Table 4. Effects of ETLs on output parameters of the PSCs.

Parameter	C60	CdS	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	IGZO	PCBM	TiO ₂	ZnO
V _{oc} /V	0.84	0.81	0.93	0.82	0.83	0.84	0.83
J _{sc} /(mA·cm ⁻²)	21.73	27.50	29.39	29.27	24.86	29.64	29.58
FF/%	69.47	62.62	64.73	63.95	67.53	69.27	67.72
PCE/%	12.66	14.01	17.70	15.32	13.92	17.24	16.64

ETL 处的电子准费米能级基本重合, 这就解释了除 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 作为 ETL 可输出较高 V_{oc} 外, 其他材料构建的电池结构输出 V_{oc} 差异很小.

由表 4 比较不同材料作为 ETL 时器件获得的 PCE 可知, 相比较而言, C60 作为 ETL 时, 电池结构获得了最低的 PCE, 而 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 作为 ETL 时的电池结构获得了最高的 PCE, 同样的性能比较结果也可以由图 4(a) 的 *J-V* 特性分析出来. 由图 4(b) 不同材料作为 ETL 时器件的量子效率 (quantum efficiency, QE) 图可见, 当入射光波长大于 750 nm 时, 不同 ETL 材料构建的电池结构获得的 QE 曲线基本重合. 而当入射光波长低于 750 nm 时, 相比其他材料而言, 由 C60 作为 ETL

构建的电池结构获得的 QE 曲线最低, 说明了该电池器件对入射光子吸收并不够充分, 影响 PCE 的输出. 另外, 由表 2 可知, C60 与其他材料比较, 具有最低的电子迁移率, 限制了电荷的收集, 故 J_{sc} 较小. 因此, C60 作为 ETL 构建的电池器件获得了最低的 J_{sc} 和 PCE, 电池性能较差.

ETL 和钙钛矿层的导带间的偏移量 (conduction bandoffset, CBO) 影响载流子在界面的复合机制. CBO 的值等于 ETL 导带 E_c^{ETL} 与钙钛矿层导带 E_c^{absorber} 之差, 即 CBO = E_c^{ETL} - E_c^{absorber}, 如图 5 所示. 当 CBO 的值为负值, 即当 ETL 导带低于钙钛矿层导带时, 在 ETL 和钙钛矿层的界面处形成

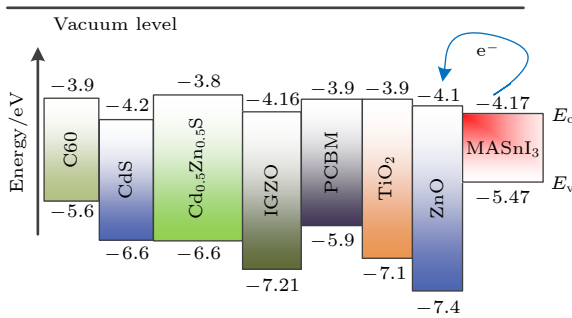


图 2 不同 ETL 材料和钙钛矿层的能带结构

Fig. 2. Bands alignment between different ETL materials and perovskite.

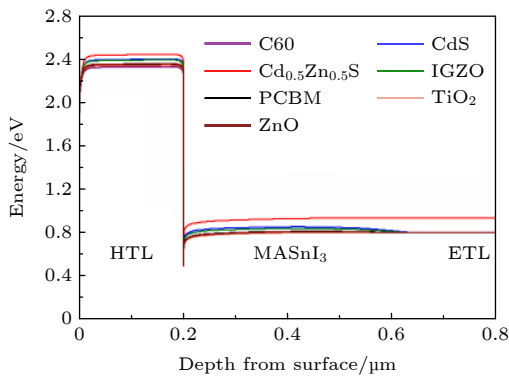


图 3 电子准费米能级图

Fig. 3. Schematic diagram of electronic quasi-Fermi level.

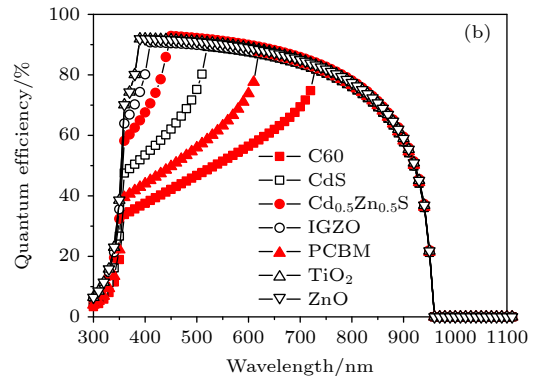
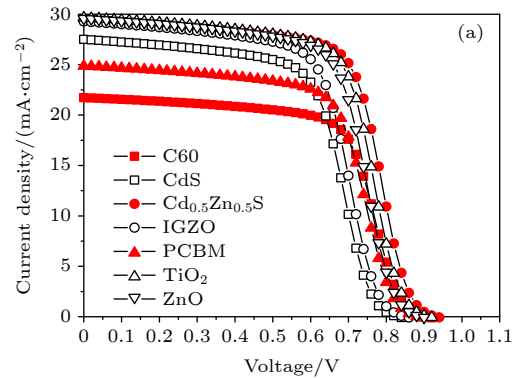


图 4 不同 ETL 材料对 *J-V* 特性及 QE 的影响 (a) 不同 ETL 材料对 *J-V* 特性的影响; (b) 不同 ETL 材料对 QE 的影响

Fig. 4. Effects of different ETL materials on *J-V* characteristics and QE: (a) Effects of different ETL materials on *J-V* characteristics; (b) effects of different ETL materials on QE.

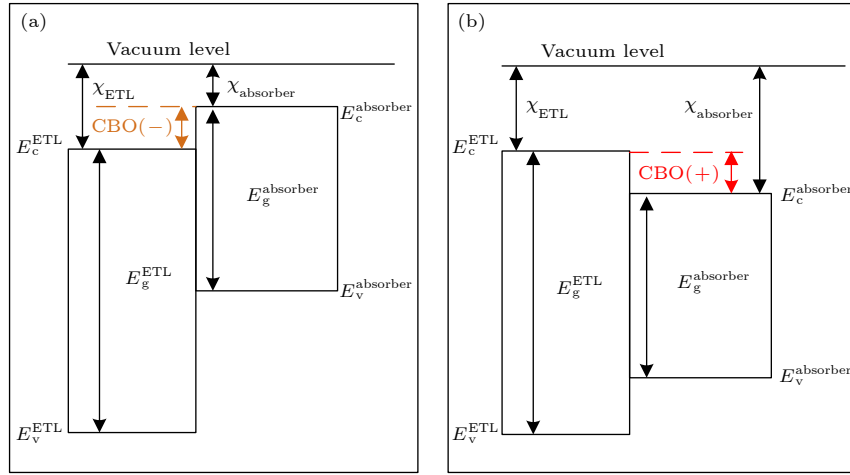


图 5 CBO 示意图 (a) CBO 为负值时的能带结构; (b) CBO 为正值时的能带结构

Fig. 5. Diagram of CBO: (a) Band structure of negative CBO; (b) band structure of positive CBO.

cliff 结构的界面势垒, 反之则在界面形成 spike 结构的界面势垒^[28], cliff 结构和 spike 结构分别如图 6 所示. 有理论和实验研究表明^[29–34], CBO 影响载流子在界面复合的强弱. 定义载流子复合的激活能为 E_a^{ETL} , 由图 6 可见, 当在界面处形成 cliff 时, E_a^{ETL} 等于吸收层带隙 $E_g^{absorber}$ 与 CBO 绝对值之差, 即 $E_a^{ETL} = E_g^{absorber} - |CBO|$, 其值小于 $E_g^{absorber}$. 而当在界面处形成 spike 时, E_a^{ETL} 的值等于 $E_g^{absorber}$.

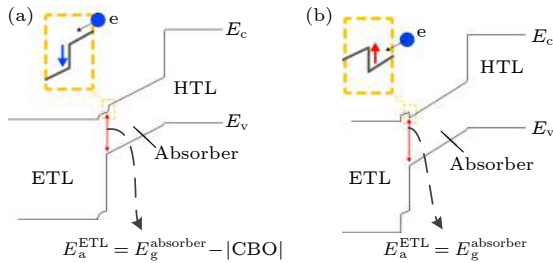


图 6 cliff 和 spike 示意图 (a) cliff 结构; (b) spike 结构

Fig. 6. Schematic diagram of cliff and spike: (a) Cliff structure; (b) spike structure.

因 E_c^{ETL} 与 $E_c^{absorber}$ 的位置关系决定 CBO 的大小, CBO 的取值又决定了 ETL 和钙钛矿层之间的势垒形状, 形成 cliff 势垒时, $E_a^{ETL} < E_g^{absorber}$, 而形成 spike 势垒时, $E_a^{ETL} = E_g^{absorber}$. E_a^{ETL} 表征了载流子在界面复合的强弱, 与 V_{oc} 直接关联. E_a^{ETL} 越小则 V_{oc} 越小, 反之则输出更大的 V_{oc} . 因此, E_c^{ETL} 与 $E_c^{absorber}$ 的位置影响载流子在界面的复合, 从而影响电池的 V_{oc} 输出, 进一步地, 影响 PCE 的大小.

有研究结果^[28] 显示, 一定范围内的 CBO 所形

成的 spike 势垒高度对 J_{sc} 的影响很微弱, J_{sc} 基本不变, 但对 V_{oc} 的影响较为突出. 而 spike 势垒对载流子传输的阻碍主要影响光生电流的大小, 光生电流的值等于 J_{sc} , 因此从基本不变的 J_{sc} 来看, 一定高度范围内 spike 势垒对载流子传输的阻碍并非影响电池输出的主要因素, 形成 spike 势垒时较低的载流子复合能主要对输出较大的 V_{oc} 有贡献. 但是, 进一步提高 CBO 的值, 可能会由于双二极管效应导致电池性能恶化. 与上述研究结果类似, 本文所讨论的材料计算得到的 CBO 均在较小的范围内, 认为 spike 主要影响载流子在界面的复合而对 V_{oc} 造成影响. 光生电子产生于钙钛矿层, 并从钙钛矿层向 ETL 运动. 若界面形成 cliff 结构势垒, 因 E_c^{ETL} 低于 $E_c^{absorber}$, 不会阻碍光生电子从钙钛矿层流向 ETL, 但是由于 E_a^{ETL} 小于 $E_g^{absorber}$, 导致界面复合在器件复合机制中占据主导地位^[17,35], 致使 V_{oc} 下降, 故 PCE 减小. 而当形成的 spike 结构时, 因 E_c^{ETL} 高于 $E_c^{absorber}$, 光生电子的运动虽受到一定的阻碍, 但是由于 E_a^{ETL} 等于 $E_g^{absorber}$, 界面复合相对较弱, 电池性能较 cliff 有增强作用. 因此, 在 ETL 和钙钛矿层的界面处形成 spike 结构, 电池性能将优于在界面处形成 cliff 结构.

由图 2 不同 ETL 材料与钙钛矿层的能级图, 可得到表 5 不同 ETL 材料与钙钛矿层之间 CBO、界面势垒结构以及 E_a^{ETL} 的关系. 实际仿真得到的界面势垒结构如图 7 所示, 结果与表 5 吻合. 除了 CdS 外, 其余材料的导带能级均高于 $MASnI_3$ 钙钛矿材料. 因此, 在 CdS 与钙钛矿层界面形成了 cliff 结构, 以其为 ETL 的电池结构 E_a^{ETL} 小于钙钛矿的

表 5 CBO、界面势垒结构及 E_a^{ETL} 的关系
Table 5. Relationship between CBO, barrier shape and E_a^{ETL} .

Parameter	C60	CdS	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	IGZO	PCBM	TiO ₂	ZnO
CBO/eV	0.27	-0.03	0.37	0.01	0.27	0.27	0.07
Barrier shape	spike	cliff	spike	spike	spike	spike	spike
E_a^{ETL} /eV	1.3	1.27	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3

带隙, 而其他材料与钙钛矿层的界面形成了 spike 结构, 所以 CdS 为 ETL 的电池结构获得了较低的 V_{oc} 和 PCE.

当 CBO 值为正时, 随着 CBO 值逐渐增大, 电池性能有逐渐增强的趋势 [28]. 相比其他材料, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 与钙钛矿层之间 CBO 较大 (0.37 eV), 并且其具有更高的载流子迁移率, 因此以 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S

为 ETL 的电池结构获得了最高的 PCE.

3.2 不同 HTL 材料对电池性能的影响

讨论了不同材料作为 ETL 的电池性能的差异, 认为 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 作为 ETL 进行钙钛矿太阳能电池结构设计具有更佳特性, 故本文基于 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 作为 ETL, 进行不同材料作为 HTL 的电池性能的讨论. 厚度为 200 nm 的 Cu₂O, CuI, CuSCN, MASnBr₃, NiO 以及 PEDOT:PSS 作为备选 HTL 与 spiro-OMeTAD 进行比较分析, 输出参数见表 6.

钙钛矿材料具有双极型运输的特性, 其激子束缚能较低, 不同深度的价带位置会影响空穴的运输及载流子复合率, 从而影响 V_{oc} 的输出, 最佳的能带对齐可使得电池有最大的能量输出. 电池输出 V_{oc} 的大小会受到 HTL 价带位置的影响, HTL 价带更低或空穴准费米能级越低, 因空穴的运输得到促进, 可使电池结构获得更高的 V_{oc} [36]. 由图 8 可见, 不同 HTL 材料的价带由低到高排序为: MASnBr₃ < spiro-OMeTAD < Cu₂O < CuSCN < NiO < CuI, 而从表 5 分析知, 不同 HTL 材料的电池器件获得的 V_{oc} 由高到低排序为: MASnBr₃ > spiro-OMeTAD > Cu₂O > CuSCN > NiO > CuI, 两者排序相同, 说明较低的 HTL 价带对输出更大的 V_{oc} 有一定的促进作用. 由图 9 器件空穴的准费米能级可见, PEDOT:PSS 的空穴准费米能级比 CuI 更低, 因此对于 CuI 和 PEDOT:PSS 而言, 两者价带位置虽然一致, 但是由于后者的空穴准费米能级更低, 故后者输出 V_{oc} 更大.

较图 4(b) 不同材料作为 ETL 的电池结构获得的 QE 图, 以不同材料作为 HTL 的电池结构获

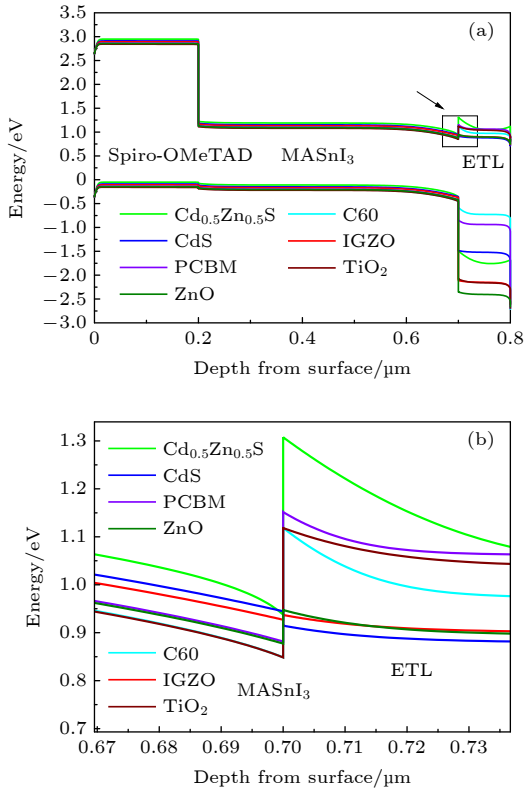


图 7 能带图 (a) 能带图全貌; (b) ETL 和钙钛矿层界面势垒结构局部放大图

Fig. 7. Band diagram: (a) Overall band diagram; (b) partial diagram of interface barrier structure.

表 6 不同 HTL 材料的 PSC 输出参数
Table 6. Effect of HTL on output parameters of the PSCs.

Parameter	Cu ₂ O	CuI	CuSCN	MASnBr ₃	NiO	PEDOT:PSS	spiro-OMeTAD
V_{oc}/V	0.92	0.85	0.91	0.94	0.90	0.88	0.93
$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	28.71	28.18	28.45	30.35	28.32	28.21	29.39
FF/%	76.49	74.32	75.74	76.65	75.04	73.30	64.73
PCE/%	20.28	17.79	19.71	21.55	19.04	18.15	17.70

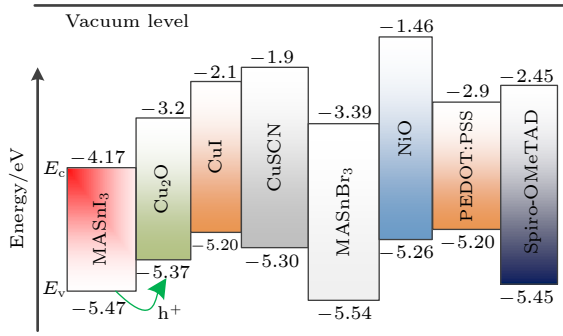


图 8 不同 HTL 材料和钙钛矿层的能带结构

Fig. 8. Bands alignment between different HTL materials and perovskite.

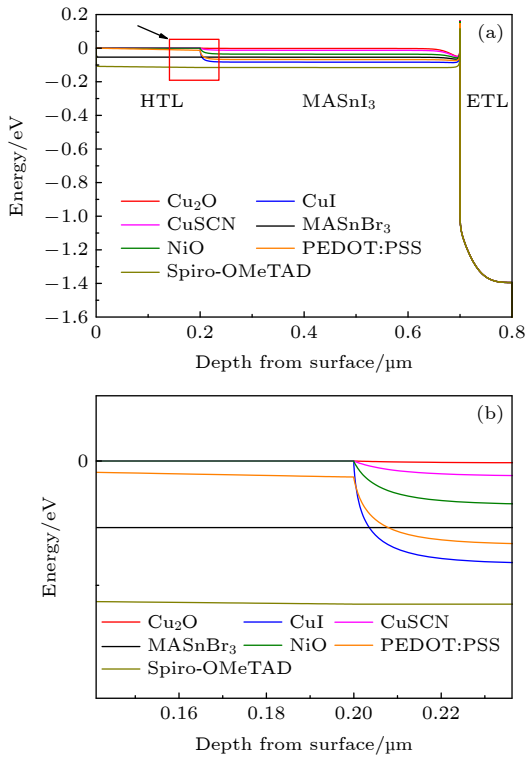


图 9 空穴准费米能级图 (a) 空穴准费米能级图全貌; (b) HTL 空穴准费米能级局部图

Fig. 9. Schematic diagram of hole quasi-Fermi level: (a) Diagram hole quasi-Fermi energy; (b) partial diagram of HTL hole quasi-Fermi level.

得的 QE 曲线之间差异更小, 如图 10(a) 所示. 造成这一现象的原因是由于 HTL 位于电池结构的背面, 其光学吸收可以忽略. 这也是导致以不同材料为 HTL 的电池器件 $J-V$ 特性中 J_{sc} 没有显著差异的原因之一, 如图 10(b) 所示.

由表 5 知, 当 $MASnBr_3$ 作为 HTL 时, 电池器件获得了最高的 PCE. 而以 $spiro-OMeTAD$ 作为 HTL 时, 电池器件获得了最低的 PCE. 不同材料作为 HTL 时电池性能差异与钙钛矿层价带 $E_v^{absorber}$

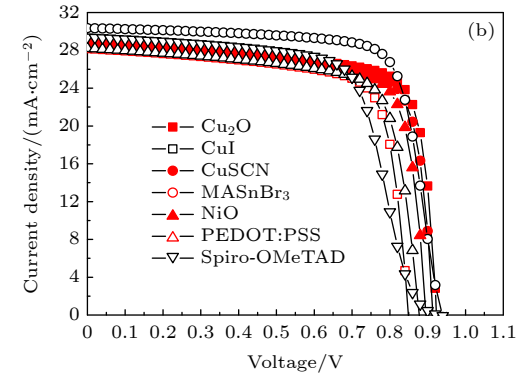
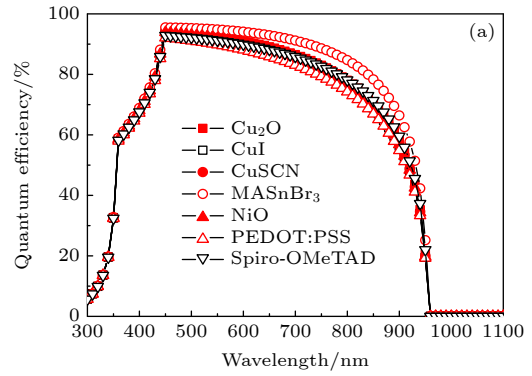


图 10 不同 HTL 材料对 QE 和 $J-V$ 特性的影响 (a) 不同 HTL 材料对 QE 的影响; (b) 不同 HTL 材料对 $J-V$ 特性的影响

Fig. 10. Effects of different HTL materials on QE and $J-V$ characteristics: (a) Effects of different HTL materials on QE; (b) effects of different HTL materials on $J-V$ characteristics.

和 HTL 价带 E_v^{HTL} 间的偏移量 (valence bandoffset, VBO) 有关. 钙钛矿层和 HTL 的价带间的偏移量定义为钙钛矿层价带与 HTL 价带之差, 即 $VBO = E_v^{absorber} - E_v^{HTL}$, 如图 11 所示. 当 VBO 的值为负时, 即当吸收层价带低于 HTL 价带时, 在钙钛矿层和 HTL 的界面处形成 cliff 结构的界面势垒, 反之则在界面形成 spike 结构的界面势垒^[28], cliff 结构和 spike 结构分别如图 12 所示. 定义载流子复合的激活能为 E_a^{HTL} , 由图 12 可见, 当在界面处形成 cliff 结构时, E_a^{HTL} 的值为 $E_a^{HTL} = E_g^{absorber} - |VBO|$, 小于吸收层的带隙 $E_g^{absorber}$. 而当在界面处形成 spike 时, E_a^{HTL} 的值等于 $E_g^{absorber}$.

与因 CBO 形成的 cliff 或 spike 类似, cliff 结构不会抑制光生空穴的运输, 但形成 cliff 结构时, E_a^{HTL} 小于钙钛矿层的带隙, 导致界面复合在器件复合机制中占据主导地位, 影响器件性能. 而 spike 结构对光生空穴的运动有一定的阻碍, 但由于 E_a^{HTL} 等于钙钛矿层的带隙, 界面复合相对较弱. 因

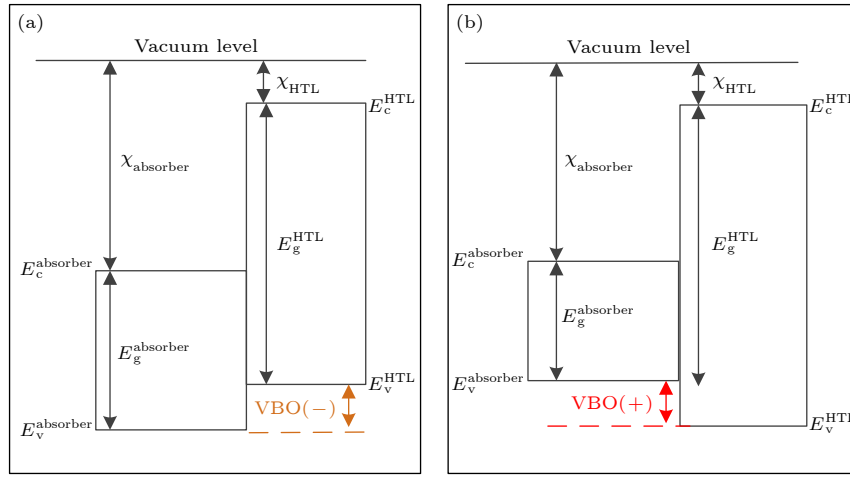


图 11 VBO 示意图 (a) VBO 为负值时的能带结构; (b) VBO 为正值时的能带结构

Fig. 11. Diagram of VBO: (a) Band structure of negative VBO; (b) band structure of positive VBO.

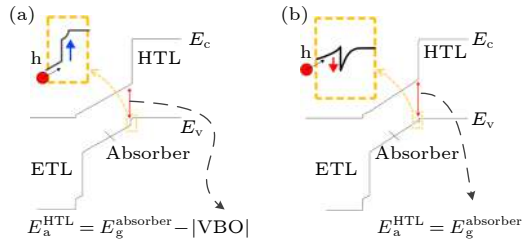


图 12 cliff 和 spike 示意图 (a) cliff 结构; (b) spike 结构

Fig. 12. Schematic diagram of cliff and spike: (a) Cliff structure; (b) spike structure.

此, 在钙钛矿层和 HTL 的界面处形成 spike 结构, 电池性能优于在界面处形成 cliff 结构.

不同材料作为 HTL 的 PSCs 仿真得到的界面势垒结构如图 13 所示, 各种 HTL 与钙钛矿层界面形成的势垒结构与表 7 计算得到的结果一致.

由图 11 及表 7 可见, MASnBr_3 与 MASnI_3 钙钛矿吸收层之间的 VBO 为正, 而其他 HTL 材料与钙钛矿吸收层之间的 VBO 为负, 故在 MASnBr_3 与 MASnI_3 界面形成了 spike 结构, 其他 HTL 材料与钙钛矿吸收层界面形成了 cliff 结构. 相比其他材料而言, MASnBr_3 与 MASnI_3 提供了最优的能带对齐, 故获得更佳的性能, PCE 最高.

由表 7 知, 不同材料作为 HTL 构建 PSCs 的 E_a^{HTL} 由大到小排序为: $\text{MASnBr}_3 > \text{spiro-OMeTAD} > \text{Cu}_2\text{O} > \text{CuSCN} > \text{NiO} > \text{CuI}$, 这与上文讨论的不同 HTL 材料的电池器件获得的 V_{oc} 由高到低排序 ($\text{MASnBr}_3 > \text{spiro-OMeTAD} > \text{Cu}_2\text{O} > \text{CuSCN} > \text{NiO} > \text{CuI}$) 结果吻合.

当 VBO 为负时, 随着 E_a^{HTL} 的减小, 电池性能不断变差 [28]. 由表 7 可见, Cu_2O , CuSCN , NiO 和

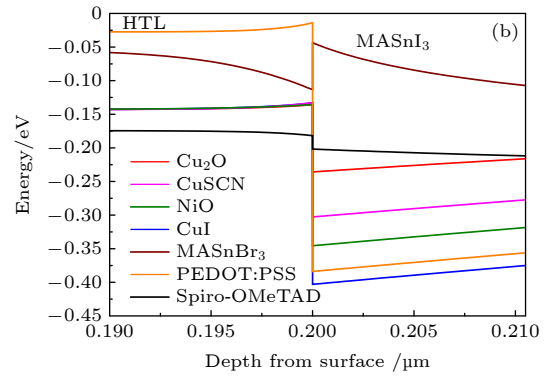
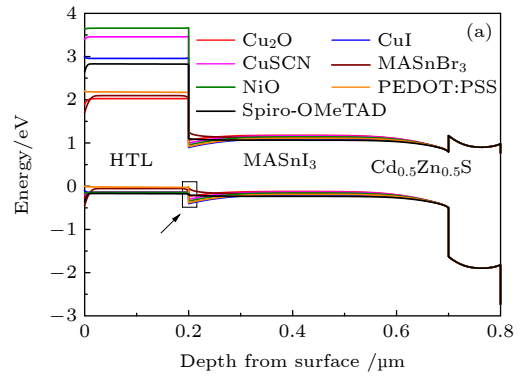


图 13 能带图 (a) 能带图全貌; (b) 钙钛矿层和 HTL 界面势垒结构局部放大图

Fig. 13. Band diagram: (a) Overall band diagram; (b) partial diagram of interface barrier structure.

CuI 的 E_a^{HTL} 由大到小排序为: $\text{Cu}_2\text{O} > \text{CuSCN} > \text{NiO} > \text{CuI}$, 因此, 获得的电池性能从高到低排序应为: Cu_2O , CuSCN , NiO , CuI , 与表 5 中获得的 PCE 大小的顺序 ($\text{Cu}_2\text{O} > \text{CuSCN} > \text{NiO} > \text{CuI}$) 一致. 与 CuI , NiO , CuSCN 及 Cu_2O 相比较, 虽然 spiro-OMeTAD 与 MASnI_3 层表现出更好的能带对齐 (VBO 为 -0.02 eV), 但是其较低的载流子

表 7 VBO、界面势垒结构及 E_a^{HTL} 的关系
Table 7. Relationship between VBO, barrier shape and E_a^{HTL} .

Parameter	Cu ₂ O	CuI	CuSCN	MASnBr ₃	NiO	PEDOT:PSS	spiro-OMeTAD
VBO/eV	-0.1	-0.27	-0.17	0.07	-0.21	-0.27	-0.02
Barrier shape	cliff	cliff	cliff	spike	cliff	cliff	cliff
E_a^{HTL} /eV	1.2	1.03	1.13	1.3	1.09	1.03	1.28

表 8 不同结构的电池研究结果对比
Table 8. Comparison of research results of cells with different structures.

Device structure	Category	PCE/%	Device structure	Category	PCE/%
SnO ₂ /MAPbI ₃ /spiro ^[38]	experiment	14.19	TiO ₂ /MAPbI ₃ /CuSCN ^[47]	simulation	20
TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro ^[43]	experiment	15.9	Cu ₂ O/MAPbI ₃ /TiO ₂ ^[20]	simulation	28
TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro ^[44]	experiment	17.36	ZnO/MAPbI ₃ /Cu ₂ O ^[26]	simulation	20
ZnO/MAPbI ₃ /spiro ^[40]	simulation	22.49	TiO ₂ /MAPbI ₃ /CuI ^[47]	simulation	17.54
ZnO/MAPbI ₃ /P3HT ^[37]	simulation	18.76	CdS/MAPbI ₃ /spiro ^[42]	simulation	23.83
TiO ₂ /MAPbI ₃ /CuGaO ₂ ^[41]	simulation	23.42	TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro ^[47]	simulation	22.35
TiO ₂ /MASnI ₃ /spiro ^[46]	experiment	6.4	PEDOT:PASS/MASnI ₃ /PCBM ^[39]	experiment	6.03
TiO ₂ /MASnI ₃ /spiro ^[45]	experiment	5.73	Structure of this article	simulation	21.55

迁移率导致了较低 PCE. 因此, 以 MASnBr₃ 作为 HTL 时, 电池器件表现出了较佳特性, 故认为 MASnBr₃ 是一种较优的 HTL 材料.

本文设计的器件结构获得了 21.55% (表 6) 的 PCE, 高于目前实验上锡基 PSCs 所获得的 PCE, 除了仿真过程理想化了部分条件外, 钙钛矿层缺陷浓度的设置也是其中原因之一. 将钙钛矿层的缺陷浓度设置在 10^{12} — 10^{20} cm⁻³ [37] 内变化, 器件的 PCE 变化趋势如图 14 所示, 可见, 吸收层缺陷浓度对电池性能有至关重要的作用. 随着缺陷浓度的提高, 吸收层内复合中心变多, 影响了载流子寿命, 加剧电荷复合, 故 PCE 减小. 当缺陷浓度大于 10^{15} cm⁻³ 时, 器件 PCE 迅速下降. 当缺陷浓度大于 10^{19} cm⁻³ 时, 输出 PCE 极其微弱. 因此在实验

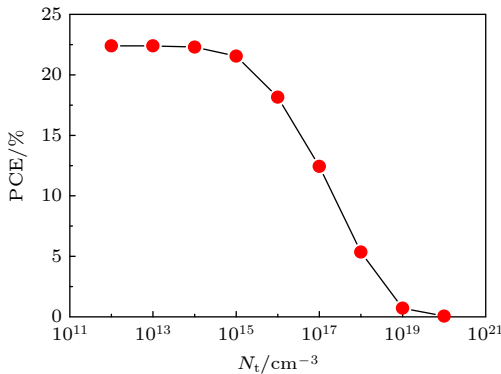


图 14 钙钛矿层缺陷浓度对效率的影响

Fig. 14. Influence of defect density of perovskite layer on PCE.

制备过程中, 应尽可能对钙钛矿成膜质量进行控制, 降低缺陷浓度, 减少复合中心, 避免电池性能不佳.

将本文设计结构为 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/MASnI₃/MA SnBr₃ 的锡基 PSC 与目前已有的研究 [20,26,37–47] 进行对比, 详见表 8. 可见, 因仿真实验研究在较为理想的环境下进行, 故仿真研究获得的 PCE 略高于实验研究. 对于当前主流的 Pb 基 PSCs 而言, 实验上可获得较高的 PCE, 但 Pb 元素的毒性带来较大的污染, Sn 的性质与 Pb 较为接近, 是替代 Pb 的较佳元素. 但是因 Sn²⁺ 在空气中易于氧化, 对电池性能带来不利影响, 故目前实验上制备锡基 PSCs 普遍得到的 PCE 低于 10%, 本文在较为理想的仿真环境下对锡基 PSCs 进行不同载流子传输层的探讨, 获得了最高为 21.55% 的 PCE, 高于目前实验上获得的 PCE, 本文旨在为选取合适的载流子传输层材料提供一定的思路, 对于材料的缺陷类型、掺杂浓度设置以及稳定性问题等其他与电池性能实际相关的因素, 将是本文后续需要开展的研究工作, 本文的研究结果对高性能的锡基 PSCs 的设计亦有指导意义.

综上, 选用 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 和 MASnBr₃ 分别作为 ETL 和 HTL 构建锡基 PSC 时, 较其他材料而言获得了更优的电池输出特性: $V_{oc} = 0.94$ V, $J_{sc} = 30.35$ mA/cm², $FF = 76.65\%$, $PCE = 21.55\%$, 可认为 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 和 MASnBr₃ 是设计锡基 PSCs 结构合适的 ETL 和 HTL 材料.

4 结 论

应用 SCAPS-1D 太阳能电池数值仿真软件对不同载流子传输层的锡基 PSCs 进行了结构设计和数值分析. 仿真结果表明: 1) 当 ETL 的导带越高或电子准费米能级越高时, 对电子的注入和运输有促进作用, 促使电池器件有更大的 V_{oc} 输出; 2) 当 HTL 的价带更低或空穴的准费米能级越低时, 可促进空穴的运动, 亦可提升 V_{oc} ; 3) 载流子传输层与吸收层的能带匹配对提升电池性能至关重要. 当 CBO 或 VBO 为负值时, 载流子传输层与吸收层的界面形成 cliff 结构的势垒, cliff 结构不会抑制载流子的运动, 但界面复合机制增强. 反之, 界面形成 spike 结构的势垒虽然会对载流子传输有一定的阻碍, 但是界面复合相对较弱, 更易获得较好的光伏特性; 4) 当 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 和 $MASnBr_3$ 分别作为 ETL 和 HTL 构建锡基 PSC 时, 较其他材料而言获得了更优的电池输出特性: $V_{oc} = 0.94$ V, $J_{sc} = 30.35$ mA/cm², FF = 76.65%, PCE = 21.55%, 可认为 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 和 $MASnBr_3$ 是设计锡基 PSCs 结构合适的 ETL 和 HTL 材料. 以上结论揭示了能带匹配对提高锡基 PSCs 性能有关键性作用, 为实验上设计高性能的锡基 PSCs 提供重要理论指导, 下一步的研究工作将从实验制备和工艺上探讨载流子传输层对高性能无铅 PSCs 的影响.

参考文献

- [1] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, Goriely A, Snaith H J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [2] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [3] Liang X J, Cao Y, Cai H K, Su J, Ni J, Li J, Zhang J J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 057901 (in Chinese) [梁晓娟, 曹宇, 蔡宏琨, 苏健, 倪华, 李娟, 张建军 2020 物理学报 **69** 057901]
- [4] Conings B, Drijkoningen J, Gauquelin N, et al. 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500477
- [5] Wang R, Mujahid M, Duan Y, Wang Z K, Xue J, Yang Y 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808843
- [6] Wang Q, Phung N, Di Girolamo D, Vivo P, Abate A 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 865
- [7] Liang J, Liu J, Jin Z 2017 *Solar RRL* **1** 1700086
- [8] Yang T C, Fiala P, Jeangros Q, Ballif C 2018 *Joule* **2** 1421
- [9] Chen H, Xiang S, Li W, Liu H, Zhu L, Yang S 2018 *Solar RRL* **2** 1700188
- [10] Song T, Yokoyama T, Aramaki S, Kanatzidis M G 2017 *ACS Energy Letters* **2** 897
- [11] Green MA, Ho-Baillie A, Snaith HJ 2014 *Nat. Photonics* **8** 506
- [12] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [13] Baig F, Khattak Y H, Marí B, Beg S, Ahmed A, Khan K 2018 *J. Electron. Mater.* **47** 5275
- [14] Chen M, Ju M, Carl A D, Zong Y, Grimm R L, Gu J, Zeng X C, Zhou Y, Padture N P 2018 *Joule* **2** 558
- [15] Chakraborty K, Choudhury MG, Paul S 2019 *Sol. Energy* **194** 886
- [16] Islam M A, Rahman K S, Misran H, Asim N, Hossain M S, Akhtaruzzaman M, Amin N 2019 *Results Phys.* **14** 102518
- [17] Lakhdar N, Hima A 2020 *Opt. Mater.* **99** 109517
- [18] Azri F, Meftah A, Sengouga N, Meftah A 2019 *Sol. Energy* **181** 372
- [19] Sajid, Elseman A M, Ji J, Dou S, Huang H, Cui P, Wei D, Li M 2018 *Chin. Phys. B* **27** 80
- [20] Minemoto T, Murata M 2014 *Curr. Appl. Phys.* **14** 1428
- [21] Teimour R, Mohammadpour R 2018 *Superlattices Microstruct.* **118** 116
- [22] Du H J, Wang W C, Zhu J Z 2016 *Chin. Phys. B* **25** 108802
- [23] Chouhan A S, Jasti N P, Avasthi S 2018 *Mater. Lett.* **221** 150
- [24] Huang S, Rui Z, Chi D, Bao D 2019 *Journal of Semiconductors* **40** 19
- [25] Lin L Y, Jiang L Q, Qiu Y, Fan B D 2018 *J. Phys. Chem. Solids* **122** 19
- [26] Lin L Y, Jiang L Q, Li P, Fan B D, Qiu Y 2019 *J. Phys. Chem. Solids* **124** 205
- [27] Wang D, Wu C, Luo W, Guo X, Qu B, Xiao L, Chen Z 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 2215
- [28] Minemoto T, Murata M 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **133** 8
- [29] Klenk R 2001 *Thin Solid Films* **387** 135
- [30] Gloeckler M, Sites J 2005 *Thin Solid Films* **480** 241
- [31] Minemoto T, Hashimoto Y, Satoh T, Negami T, Takakura H, Hamakawa Y 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 8327
- [32] Minemoto T, Hashimoto Y, Satoh T, et al. 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **75** 121
- [33] Torndahl T, Platzer-Bjorkman C, Kessler J, Edoff M 2007 *Prog. Photovolt* **15** 225
- [34] Minemoto T, Matsui T, Takakura H, et al. 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67** 83
- [35] Ryu S, Noh J H, Jeon N J, Chan Kim Y, Yang W S, Seo J, Seok S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2614
- [36] Tanaka K, Minemoto T, Takakura H 2009 *Sol. Energy* **83** 477
- [37] Karimi E, Ghorashi S M B 2017 *J. Nanophotonics* **11** 032510
- [38] Meng J R, Li G L, Suo X L, Zhang L L, Su H, Li W, Wang H 2019 *L. & O. Progress* **56** 261 (in Chinese) [蒙镜蓉, 李国龙, 索鑫磊, 张立来, 苏杭, 李婉, 王浩 2019 激光与光电子学进展 **56** 261]
- [39] Gao F Q, Li C H, Qin L, Zhu L J, Huang X, Liu H, Liang L, Hou Y B, Lou Z D, Hu Y F, Teng F 2018 *RSC Adv.* **8** 14025
- [40] Adhikari K R, Gurung S, Bhattarai B K, Soucase B M 2016 *Phys. Status Solidi C* **13** 13
- [41] Lin L Y, Fan B D 2017 *J. Quanzhou Normal Univ.* **36** 50 (in Chinese) [林灵燕, 范宝殿 2017 泉州师范学院学报 **36** 50]
- [42] Devi N, Parrey K A, Aziz A, Datta S 2018 *J. Vac. Sci. Technol. B* **36** 105
- [43] Sun Y P, Chen H Y, Chen G L, Wang D F, Zhang T J 2018 *J. Hubei Univ.* **40** 518 (in Chinese) [孙亚平, 陈慧颖, 陈高玲, 王多发, 章天金 2018 湖北大学学报 **40** 518]
- [44] Li Y, Zhu J, Zhang X H, Dai S Y 2019 *Acta Energ. Sol. Sin.* **40** 2630 (in Chinese) [李毅, 朱俊, 张旭辉, 戴松元 2019 太阳能学报 **40** 2630]
- [45] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, Chang R P, Kanatzidis M G 2014 *Nat. Photonics* **8** 489
- [46] Noel N K, Stranks S D, Abate A, et al. 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3061
- [47] Hossain M I, Alharbi F H, Tabet N 2015 *Sol. Energy* **120** 370

Carrier transport layers of tin-based perovskite solar cells*

Gan Yong-Jin¹⁾ Jiang Qu-Bo²⁾ Qin Bin-Yi¹⁾Bi Xue-Guang^{1)†} Li Qing-Liu¹⁾1) (*School of Physics and Telecommunication Engineering, Yulin Normal University, Yulin 537000, China*)2) (*Optoelectronic Information Processing Key Laboratory of Guangxi, Guilin**University of Electronic Technology, Guilin 541004, China*)

(Received 29 July 2020; revised manuscript received 1 September 2020)

Abstract

To avoid environmental pollution caused by lead, the tin-based perovskite solar cells have become a research hotspot in the photovoltaic field. Numerical simulations of tin-based perovskite solar cells are conducted by the solar cell simulation software, SCAPS-1D, with different electron transport layers and hole transport layers. And then the performances of perovskite solar cells are compared with each other and analyzed on different carrier transport layers. The results show that band alignment between the carrier transport layer and the perovskite layer are critical to cell performances. A higher conduction band or electronic quasi-Fermi level of electron transport layer can lead to a higher open circuit voltage. Similarly, a lower valence band or hole quasi-Fermi level of hole transport layer can also promote a higher open circuit voltage. In addition, when the conduction band of electron transport layer is higher than that of the absorber, a spike barrier is formed at the interface between the electron transport layer and perovskite layer. Nevertheless, a spike barrier is formed at the interface between the perovskite layer and the hole transport layer if the valence band of hole transport layer is lower than that of the absorber. However, if the conduction band of electron transport layer is lower than that of the absorber or the valence band of hole transport layer is higher than that of the absorber, a cliff barrier is formed. Although the transport of carrier is hindered by spike barrier compared with cliff barrier, the activation energy for carrier recombination becomes lower than the bandgap of the perovskite layer, leading to the weaker interface recombination and the better performance. Comparing with other materials, satisfying output parameters are obtained when $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ and MASnBr_3 are adopted as the electron transport layer and the hole transport layer, respectively. The better performances are obtained as follows: $V_{oc} = 0.94$ V, $J_{sc} = 30.35$ mA/cm², FF = 76.65%, and PCE = 21.55%, so $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ and MASnBr_3 are suitable carrier transport layer materials. Our researches can help to design the high-performance tin-based perovskite solar cells.

Keywords: tin-based perovskite solar cell, quasi-Fermi level, electron transport layer, hole transport layer

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

DOI: 10.7498/aps.70.20201219

* Project supported by the Natural Science Foundation Youth Fund Project of Guangxi, China (Grant No. 2019GXNSFBA245076).

† Corresponding author. E-mail: xgb@ylu.edu.cn