



## 有机铅碘钙钛矿太阳能电池结构优化及光电性能计算

卢辉东 韩红静 刘杰

### Structure optimization and optoelectronic property calculation for organic lead iodine perovskite solar cells

Lu Hui-Dong Han Hong-Jing Liu Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 168802 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210134

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210134>

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

$\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_{3-y}\text{Br}_y$  钙钛矿材料优化及太阳能电池性能计算

Simulation and property calculation for  $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_{3-y}\text{Br}_y$ : Structures and optoelectronic properties

物理学报. 2021, 70(3): 036301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201387>

肖特基钙钛矿太阳能电池结构设计与优化

Simulation and architectural design for Schottky structure perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(5): 057901 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191891>

钙钛矿太阳能电池中的缓冲层研究进展

Progress in perovskite solar cells based on different buffer layer materials

物理学报. 2020, 69(13): 138401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200543>

高效平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的质量管理

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

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

基于等效电路模型的钙钛矿太阳能电池效率损失机理分析

Loss mechanism analyses of perovskite solar cells with equivalent circuit model

物理学报. 2021, 70(9): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201975>

钙钛矿太阳能电池中各功能层的光辐照稳定性研究进展

Research progress of light irradiation stability of functional layers in perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(9): 098402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201762>

# 有机铅碘钙钛矿太阳能电池结构优化 及光电性能计算\*

卢辉东<sup>†</sup> 韩红静 刘杰

(青海大学, 新能源光伏产业研究中心, 西宁 810016)

(2021年1月20日收到; 2021年3月29日收到修改稿)

甲胺铅碘 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  MAPbI<sub>3</sub>) 和甲脒铅碘 ( $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  FAPbI<sub>3</sub>) 是目前最常用于太阳能电池研究的有机铅碘钙钛矿材料. 对于层状结构的钙钛矿太阳能电池来说, 每层薄膜的光学性质和厚度都影响着电池的光电转换效率. 本文利用光学导纳法和严格耦合波分析法计算了金属氧化物透明导电薄膜掺锡氧化铟 ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ )、掺氟氧化锡 ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ),  $\text{TiO}_2$ , MAPbI<sub>3</sub> 和 FAPbI<sub>3</sub> 的吸收率和透射率, 分析了各层厚度以及器件结构对电池短路电流密度的影响. 结果表明: 对于 FTO(ITO)/ $\text{TiO}_2$ /MAPbI<sub>3</sub> 结构, FTO 薄膜的厚度在 50—450 nm, ITO 厚度在 10—150 nm 时对入射光波长在 360—800 nm 的平均透射率为 85%, 对于 FTO(ITO)/ $\text{TiO}_2$ /FAPbI<sub>3</sub> 结构, FTO 和 ITO 薄膜的厚度分别在 50—250 nm 和 10—150 nm 时对入射光波长在 360—840 nm 的平均透射率分别为 81.6% 和 78%. 在 FTO 和  $\text{TiO}_2$  最优厚度下, MAPbI<sub>3</sub> 和 FAPbI<sub>3</sub> 的厚度从 300—1000 nm 变化时, 对应太阳能电池短路电流密度分别在 21.9—23.7  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和 23.0—24.4  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  范围. 本文的研究对于设计和制备高转换效率的钙钛矿太阳能电池具有指导意义.

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池, 光电性质, 光学导纳法, 严格耦合波理论

**PACS:** 88.40.hj, 71.35.Cc

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210134

## 1 引言

铅卤钙钛矿是指一类具有  $ABX_3$  晶型的材料, 其中  $A$  代表有机阳离子, 如  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  ( $\text{MA}^+$ ) 和  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$  ( $\text{FA}^+$ ),  $B$  是  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $X$  代表卤素阴离子, 如  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$ . 钙钛矿作为一类直接带隙半导体材料, 具有简易低成本合成和高光学吸收的优点使得它在太阳能电池方面潜力巨大. 目前常用作太阳能电池研究的钙钛矿材料是甲胺铅碘 (MAPbI<sub>3</sub>) 和甲脒铅碘 (FAPbI<sub>3</sub>). MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜一般采用低温溶液法制备, 但该方法制备的薄膜内部存在着大量的晶界, 晶界处容易存在如位错、杂质及化学键断裂形成的空位等缺陷. 黄维研究组<sup>[1]</sup> 报

道了利用三价铈 ( $\text{Rh}^{3+}$ ) 钝化钙钛矿薄膜晶界缺陷, 助力钙钛矿薄膜生长, 延长载流子寿命的研究. Chen 等<sup>[2]</sup> 通过有机  $n$  型掺杂剂制备了更偏  $n$  型的 MAPbI<sub>3</sub> 活性层, 抑制了钙钛矿体相及界面处的非辐射复合, 同时提高了电子在界面处的抽提效率, 改善了 MAPbI<sub>3</sub> 晶体质量, 平衡了载流子传输. FAPbI<sub>3</sub> 存在光活性的黑色  $\alpha$  相和光惰性的黄色  $\delta$  相, 研究发现 FAPbI<sub>3</sub> 在室温下会从  $\alpha$  相转变成  $\delta$  相, 进而造成材料降解及电池性能衰减. 为了获得高能量转换效率的钙钛矿太阳能电池, 制备出高结晶度、高稳定性和高纯的  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 薄膜至关重要. 目前解决该问题的方法主要是掺杂混合 MA, Cs 或 Br 等离子<sup>[3-6]</sup>, 但是在实际工作条件下会带来相分离以及吸收谱蓝移等问题. 卢海洲等<sup>[7]</sup> 开发

\* 中盐金坛盐化有限责任公司 (批准号: ZYJTJS201906) 和上海航天科技创新项目 (批准号: SAST2017-139) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: 2015990047@qhu.edu.cn

了硫氰酸甲基铵气相辅助生长技术,能够在较低退火温度下 (100 °C) 成功将  $\text{FAPbI}_3$  从  $\delta$  相完全转化为  $\alpha$  相,并保持长期稳定. 得到的  $\text{FAPbI}_3$  钙钛矿太阳能电池具有大于 23% 能量转换效率和长期的运行稳定性以及低开路电压损耗和低电致发光电压.

入射光在太阳能电池各层界面处都存在反射与折射,光的干涉效应对电池活性层的光吸收影响很大,因而电池的光吸收效率与钙钛矿太阳能电池的材料组成、入射波长、器件厚度及结构等是密不可分的. 为了计算它们之间的关联关系并预测相关电学性能,常利用解析法和基于傅立叶级数的半解析模型求解麦克斯韦方程,其中解析法包括时域有限差分法 (finite-difference time-domain FDTD)<sup>[8,9]</sup> 和光学导纳法 (optical-admittance method)<sup>[10–12]</sup>,半解析法包括传输矩阵法 (transfer-matrix method TMM)<sup>[13–15]</sup>、平面波展开 (plane-wave-expansion PWE) 法<sup>[16]</sup> 和严格耦合波分析 (rigorous coupled-wave analysis RCWA)<sup>[17–19]</sup> 法. 目前对于  $\text{MAPbI}_3$  和  $\text{FAPbI}_3$  钙钛矿材料优化研究及太阳能电池的制备不分伯仲,但理论上的研究和比较不足. 本文基于光学导纳法和 RCWA 法来计算太阳能电池器件内部各层反射率、透射率及吸收率,分析各层厚度和器件结构对电池短路电流密度的影响,为实验上制备高转换效率的钙钛矿太阳能电池提供理论依据.

## 2 计算方法

光学导纳法和严格耦合波分析法都可以计算任意多层薄膜的反射、透射和吸收. 图 1(a) 和图 1(b) 分别画出了光学导纳法和严格耦合波分析法的计算过程.

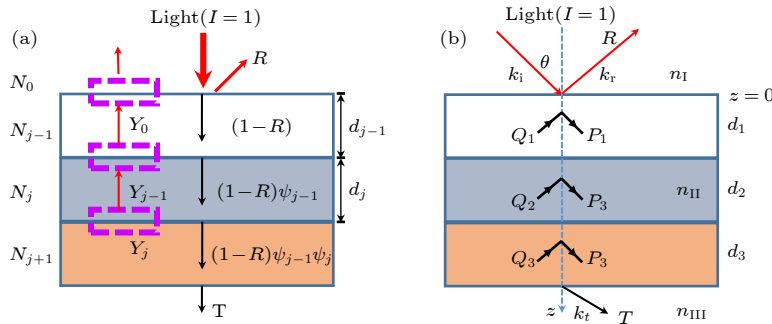


图 1 (a) 光导纳法和 (b) 严格耦合波分析法的计算过程图

Fig. 1. Calculation procedure of (a) the optical admittance method and (b) rigorous coupled-wave analysis method.

光学导纳法是将任意一个多界面的薄膜系统等效地看作是一个具有一定折射率和相位延迟的单层膜,将入射介质 (空气) 和等效介质 (钙钛矿太阳能电池) 之间的界面称为等效界面. 设第  $j$  层薄膜的复折射率用  $N_j = n_j - i\kappa_j$  表示,  $n$  是折射率,  $\kappa$  是消光系数.  $d_j$ ,  $Y_j$  和  $\delta_j$  和分别表示第  $j$  层的厚度、光学导纳和薄膜的相位厚度. 在可见光波段  $Y = N$ , 薄膜的位相厚度都是  $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} N_j d_j$ , 第  $j$  层和第  $j + 1$  层界面的光学导纳为  $Y_j = N_j / N_{j+1}$ , 第  $j - 1$  层和第  $j$  层界面的光学导纳为

$$Y_{j-1} = \frac{Y_j \cos \delta_j + iN_j \sin \delta_j}{\cos \delta_j + iY_j \sin \delta_j / N_j}. \quad (1)$$

第  $j - 1$  层和第  $j$  层界面的反射率和吸收率公式为

$$R = |1 - Y_0|^2 / |1 + Y_0|^2, \quad (2)$$

$$A_j = (1 - R)(1 - \psi_j) \sum_{k=1}^{j-1} \psi_k, \quad (3)$$

其中  $\psi_j$  为第  $j$  层透射函数:

$$\psi_j = \frac{\text{Re}(Y_j)}{\text{Re}(Y_{j-1}) |\cos \delta_j + iY_j \sin \delta_j / N_j|^2}. \quad (4)$$

TMM 用于分析光在均匀、有限厚度层中的传播, PWE 本质上解决了  $k$  空间中的麦克斯韦方程组, RCWA 是 TMM 和 PWE 的合成, 用于分析光在具有周期图案的层状结构中的传输. 由于实验制备的钙钛矿太阳能电池表面存在类似倒金字塔的褶皱, 用 RCWA 法更能准确地描述光在薄膜界面的反射和薄膜内的吸收. RCWA 是将太阳能电池各层薄膜内的入射波按单色平面波展开, 即第  $j$  薄层电场和磁场的切向分量可以表示为空间谐波的傅里叶级数展开. 各衍射级次归一化的反射和透射效率为

$$R = R_i R_i^* \operatorname{Re} \left( \frac{k_{I,zi}}{k_0 n_1 \cos \theta} \right), \quad (5)$$

$$T = T_i T_i^* \operatorname{Re} \left( \frac{k_{II,zi}}{k_0 n_1 \cos \theta} \right), \quad (6)$$

其中  $i$  表示衍射级数;  $k_0$  表示入射波的波矢;  $\theta$  为入射角; 每层的吸收率为

$$A_j = 1 - \sum_i (R + T). \quad (7)$$

钙钛矿太阳电池的短路电流密度可表示为<sup>[20]</sup>

$$J_{sc} = \frac{e}{hc} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \operatorname{EQE}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \lambda d\lambda, \quad (8)$$

其中  $e$  是元电荷;  $S(\lambda)$  是 AM1.5G 光谱; EQE 为外量子效率, 是关联器件光学性能和电学性能主要指标之一, 理论计算公式为  $\operatorname{EQE} = AH(\lambda)$ , 厚度为  $\Delta z$  的钙钛矿层吸收率为  $A$ , 载流子的收集效率  $H(\lambda) = 1 - e^{-\alpha(\omega) \cdot \Delta z}$ ,  $\alpha(\omega)$  是钙钛矿材料对入射光波频率为  $\omega$  的吸收系数.

### 3 结果讨论

#### 3.1 钙钛矿太阳电池的光电特性

钙钛矿太阳电池通常采用层状薄膜如图 2(a) 所示, 典型结构包括玻璃基底/透明导电层/电子传输层/钙钛矿层/空穴传输层/金属导电层, 厚度分别为  $d_1, d_2, h, d_3$  和  $d_4$ . 玻璃基底包括 Glass 和  $\operatorname{MgF}_2$  等, 导电玻璃包括  $\operatorname{SnO}_2:\operatorname{F}$  (FTO) 和  $\operatorname{In}_2\operatorname{O}_3:\operatorname{Sn}$  (ITO), 电子传输材料包括  $\operatorname{TiO}_2, \operatorname{SnO}_2, \operatorname{ZnO}, \operatorname{TiO}_2$  和非晶  $\operatorname{SnO}_2$  组成的双层电子传输层、富勒烯及其衍生物等<sup>[21–24]</sup>, 钙钛矿层包括  $\operatorname{MAPbI}_3,$

$\operatorname{FAPbI}_3,$  MA 和 FA 混合钙钛矿等<sup>[25–27]</sup>, 钙钛矿的晶体结构如图 2(b) 所示, 其中铅原子位于体心立方晶格顶角位置、甲胺 (脒) 基团位于八面体核心、碘原子在八面体顶角. 空穴传输材料包括 PTAA 和 Spiro-OMeTAD 等, 金属对电极包括金、银等.  $\operatorname{MgF}_2, \operatorname{FTO}, \operatorname{ITO}, \operatorname{TiO}_2, \operatorname{MAPbI}_3, \operatorname{FAPbI}_3$  和 Au 的复折射率数据来自文献<sup>[28–34]</sup>.

从图 3(a) 可以看出, 当入射光的波长在 300—1000 nm 时, 折射率由小到大分别是  $\operatorname{MgF}_2, \operatorname{FTO}$  (ITO),  $\operatorname{TiO}_2$ , 恰好形成了折射率渐变, 有助于光进入吸收层从而减少反射, 起到了增透膜的作用.  $\operatorname{MgF}_2$  的消光系数为 0,  $\operatorname{TiO}_2$  的消光系数在波长大于 350 nm 之后为 0, 在整个波段 ITO 的消光系数高于 FTO, 根据消光系数和吸收率之间的关系式  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ , 在 300—1000 nm 波长范围 ITO 对光的吸收高于 FTO. 图 3(b) 给出了  $\operatorname{MAPbI}_3$  和  $\operatorname{FAPbI}_3$  在 300—900 nm 波长范围的折射率和消光系数,  $\operatorname{MAPbI}_3$  的折射率在 300—500 nm 之间从 1.5 提高至 2.2, 在 500—900 nm 之间折射率在 2.2 左右.  $\operatorname{FAPbI}_3$  的折射率 350—500 nm 之间从 0.8 提高至 3.3, 在 500—900 nm 之间折射率在 3.1 左右, 在 350 nm—750 nm 波段内  $\operatorname{FAPbI}_3$  的消光系数平均值比  $\operatorname{MAPbI}_3$  的高 1.5 倍, 但是  $\operatorname{FAPbI}_3$  与  $\operatorname{TiO}_2$  的折射率匹配度较差, 入射波长小于 430 nm 时,  $\operatorname{FAPbI}_3$  的折射率比  $\operatorname{TiO}_2$  的小, 入射波长大于 430 nm 时,  $\operatorname{FAPbI}_3$  的折射率又比  $\operatorname{TiO}_2$  的大很多, 致使 300—900 nm 波长的光从  $\operatorname{TiO}_2$  层进入  $\operatorname{FAPbI}_3$  层的界面间反射率较高. 对于  $\operatorname{FAPbI}_3$  作为钙钛矿太阳电池吸收层时, 有必要在  $\operatorname{TiO}_2$  与  $\operatorname{FAPbI}_3$  的中间增加一层或多层折射率

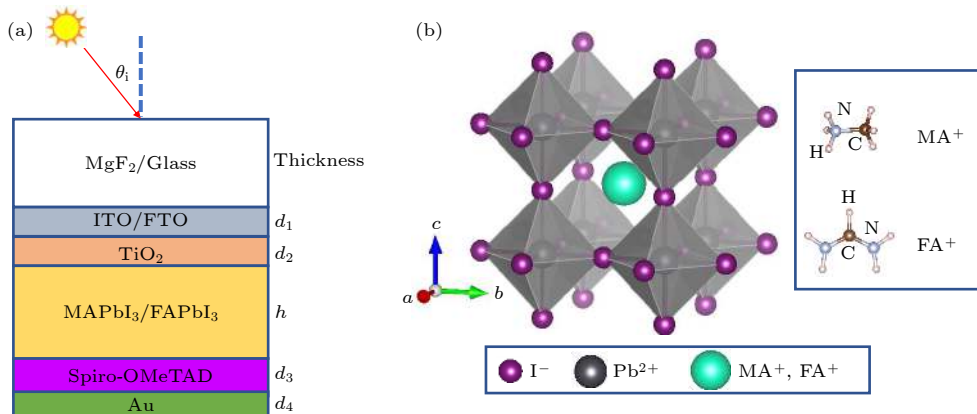


图 2 (a) 钙钛矿太阳电池结构示意图; (b)  $\operatorname{MAPbI}_3$  和  $\operatorname{FAPbI}_3$  的晶胞

Fig. 2. (a) Schematic diagram of perovskite solar cell structure; (b) crystal structure of the cubic  $\operatorname{MAPbI}_3$  and  $\operatorname{FAPbI}_3$ .

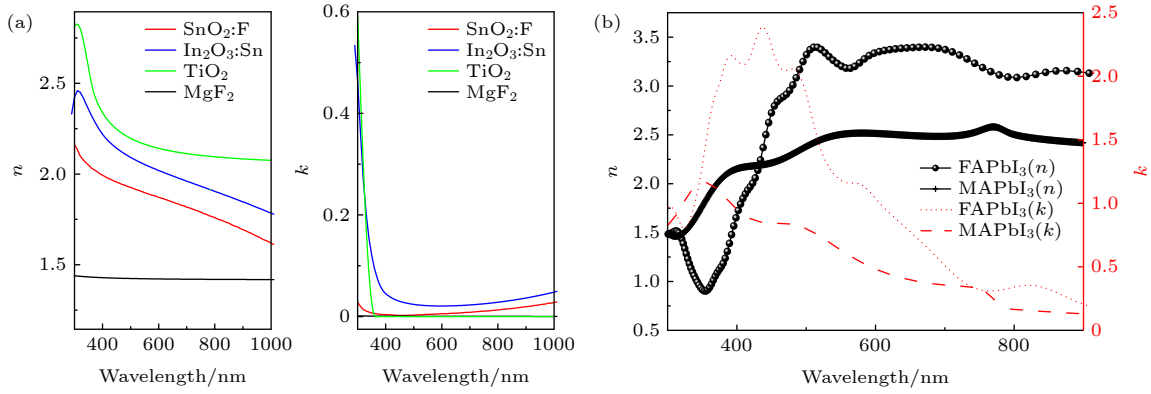


图3 (a) MgF<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:F, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn, TiO<sub>2</sub> 的折射率和消光系数; (b) FAPbI<sub>3</sub> 和 MAPbI<sub>3</sub> 的折射率和消光系数

Fig. 3. (a) The optical constants of the MgF<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:F, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn and TiO<sub>2</sub> used in the optical simulation; (b) FAPbI<sub>3</sub> and MAPbI<sub>3</sub> used in the optical simulation.

在 2.4—3.0 范围的介质薄膜以提高对光的透射率。相比之下, FTO/TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> 的折射率匹配度在 400—800 nm 波长范围内比 FTO/TiO<sub>2</sub>/FAPbI<sub>3</sub> 更好。当该波段光入射到太阳电池上时, 更多的光子会通过透明导电层和电子传输层到达 MAPbI<sub>3</sub> 活性层中。

为了证明本文用光学导纳法和 RCWA 法来计算各薄膜的吸收率、外量子效率和太阳电池电学参数的正确性, 首先利用 (1) 式—(7) 式与 Fujiwara 等<sup>[29]</sup> 理论计算的结果进行对比; 其次利用 (8) 式与 Yang 等<sup>[21]</sup> 实验的结果进行对比, 文献中钙钛矿太阳电池结构及每层厚度如图 4(a) 所示。图 4(b) 给出了利用光学导纳法和 RCWA 法计算图 4(a) 中 MAPbI<sub>3</sub> = 400 nm 的吸收率。得出入射波长在 300—900 nm 之间的平均吸收率分别为 0.765 和 0.776, 说明两种算法得到了几乎一致的吸收率。用 RCWA 法和理论计算文献<sup>[29]</sup> 中光学导纳法计算的结果对比如图 4(c) 所示, 其中 EQE 的误差为 3%, FTO 层吸收率在 480—800 nm 波长范围几乎一致。本文后面的光学性质全部采用 RCWA 法计算得到。图 4(d) 是 FAPbI<sub>3</sub> 和 MAPbI<sub>3</sub> = 590 nm 时的吸收率, 可以看出入射波长在 350—800 nm 之间 MAPbI<sub>3</sub> 的吸收率比 FAPbI<sub>3</sub> 的吸收率高, 证明了 FTO/TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> 的折射率匹配度比 FTO/TiO<sub>2</sub>/FAPbI<sub>3</sub> 的高。图 4(e) 和图 4(f) 分别是和实验文献<sup>[21]</sup> 中 EQE、积分电流密度  $J_{sc}$ ,  $J$ - $V$  曲线和  $P$ - $V$  曲线的对比, 入射波长在 400—780 nm 之间, FAPbI<sub>3</sub> = 590 nm 实验测得的 EQE 平均值为 89.3%, 积分电流密度  $J_{sc}$  为 24.6 mA·cm<sup>-2</sup>, 计算的 EQE 平均值为 85.3%, 积分电流密度  $J_{sc}$

为 23.4 mA·cm<sup>-2</sup>, 相对误差分别为 4.7% 和 5%。实验测量和理论计算开路电压分别为 1.06 和 1.0 V, 峰值功率分别为 20.1 和 21.4 mW·cm<sup>-2</sup>, 相对误差均为 6.0%。所有对比参数的相对误差都小于或等于 6.0%, 在一个可接受的范围。

### 3.2 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳电池结构优化

钙钛矿太阳电池各层薄膜的厚度深刻影响着钙钛矿对光的吸收及电池的短路电流, 探究各层薄膜的最优厚度及制备过程中可以容忍的误差范围显得格外重要。MAPbI<sub>3</sub> 的禁带宽度  $E_g = 1.56$  eV<sup>[35,36]</sup>, 对应吸收截止光波长为 796 nm。图 5(a) 和图 5(b) 给出了透射率随 FTO 和 ITO 厚度变化的等高图。从图 5(a) 和图 5(b) 可以看出, 随着 FTO 和 ITO 厚度从 10—800 nm 依次递增, FTO 和 ITO 的透射率在 300—800 nm 波长范围依次递减; 当 FTO 的厚度在 50—450 nm, ITO 厚度在 10—150 nm 对波长在 360—800 nm 之间的平均透射率为 85%; FTO 厚度大于 450 nm 时透射率在波长大于 500 nm 下降严重; ITO 的厚度大于 200 nm 时, 透射率不足 80%。这是因为材料的消光系数  $\alpha(\omega)$  一定, 厚度  $\Delta z$  决定了吸收率, FTO 和 ITO 越厚对光的吸收越多。TiO<sub>2</sub> 层的厚度对光的吸收率和透射率影响不大, 一是因为 TiO<sub>2</sub> 的消光系数只有在 300—350 nm 范围内值不等于 0, 只吸收 300—350 nm 波长范围的光波; 二是因为 TiO<sub>2</sub> 的折射率与 MAPbI<sub>3</sub> 的折射率逐渐变大, 有利于光透过二者的界面, 所以计算中 TiO<sub>2</sub> 层厚度参考文献<sup>[21]</sup> 设定为 120 nm。由于钙钛矿激子的扩散长度可以达到 1000 nm 以上, 讨论 MAPbI<sub>3</sub> 的厚度从 10—1000 nm

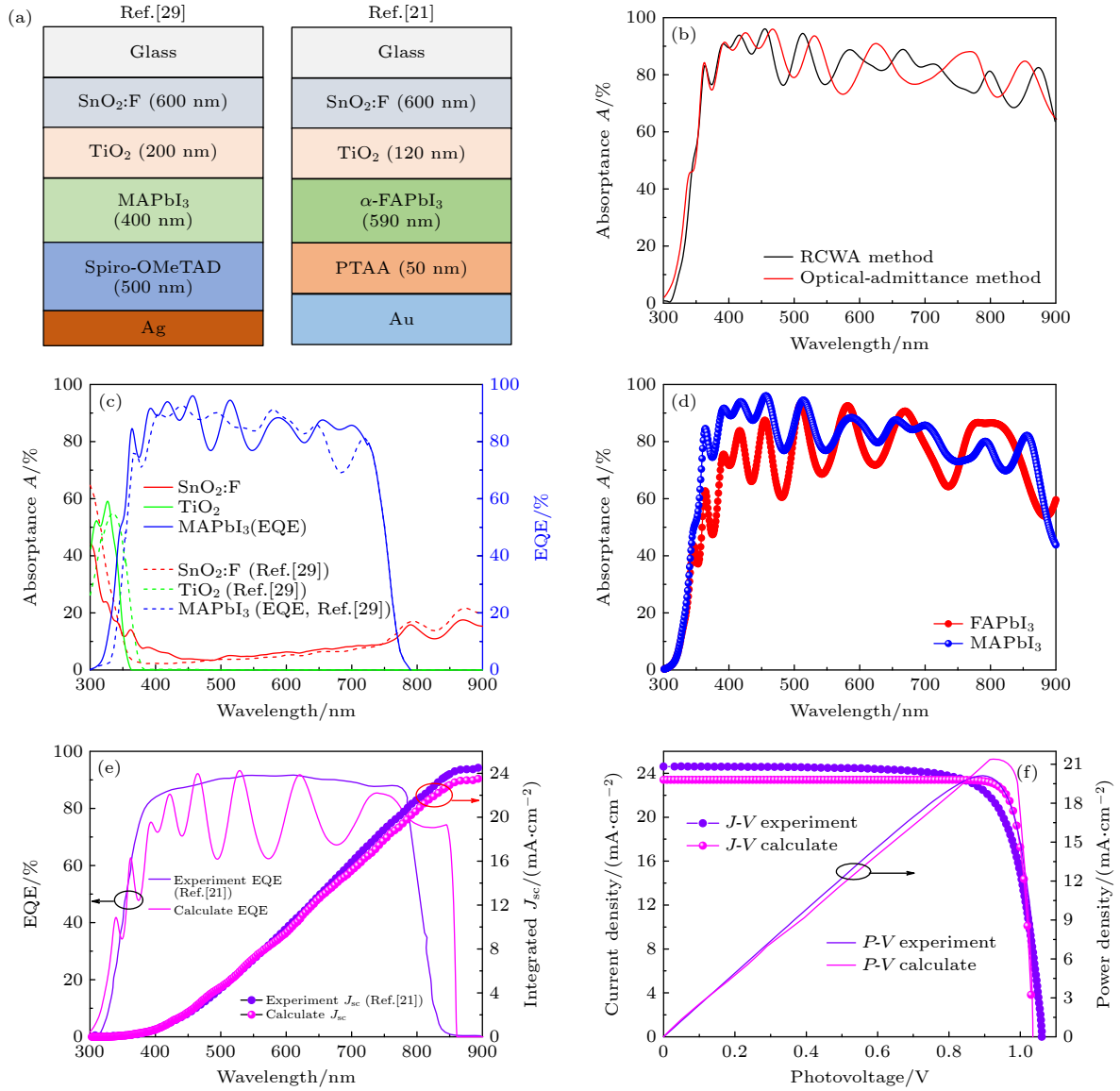


图 4 (a) 文献 [21, 29] 中报道的由 Glass/FTO/TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>(FAPbI<sub>3</sub>)/piro-OMeTAD/Au 组成的 MAPbI<sub>3</sub> 和 FAPbI<sub>3</sub> 太阳能电池的光学模型; (b) 光学导纳法和严格耦合波分析法计算 MAPbI<sub>3</sub> = 400 nm 的吸收率; (c) MAPbI<sub>3</sub> 太阳能电池各层吸收率和外量子效率; (d) FAPbI<sub>3</sub> 和 MAPbI<sub>3</sub> = 590 nm 的吸收率; (e) 外量子效率和对应的积分电流密度; (f) *J-V* 曲线

Fig. 4. (a) Optical model constructed for a MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> solar cell consisting of Glass/FTO/TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>(FAPbI<sub>3</sub>)/piro-OMeTAD/Au reported in Ref.[21, 29]; (b) calculation absorption coefficient of the optical admittance method and rigorous coupled-wave analysis method; (c) calculated A spectra of the component layers and EQE spectrum for theMAPbI<sub>3</sub> solar cell; (d) absorption coefficient of FAPbI<sub>3</sub> and MAPbI<sub>3</sub> = 590 nm; (e) the integrated photocurrents calculated from the overlap integral of the EQE spectra with the AM1.5 G solar emission are also shown; (f) *J-V* curves.

范围变化. 图 5(c) 和图 5(d) 分别给出了波长在 300—797 nm 范围变化时, MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池短路电流密度随 FTO 厚度、ITO 厚度和 MAPbI<sub>3</sub> 厚度变化的等高图. 由图 5(c) 可以看出, 当 FTO 厚度等于 80 nm 时, 不同 MAPbI<sub>3</sub> 厚度对应的  $J_{sc}$  都是最大值. 这是因为 FTO 的折射率介于玻璃和 TiO<sub>2</sub> 之间, 在 FTO 的上下表面会产生半波损失. 当两个反射波的波程差为半波长的整数倍, 即相位差为  $\pi$  的整数倍时, 两个反射波干涉相消, 反射振

幅达到最小. 在正入射情况下, 对于特定波长的反射波, 当 IFO 厚度和折射率满足  $n = \lambda/4d$  时, IFO 起到抑制反射波的作用. 对于 300—797 nm 的入射波, IFO 的平均折射率为  $n = 1.87$ , IFO 厚度等于 80 nm 时满足该公式的入射波长为 600 nm, 而 600 nm 正好处在 400—800 nm 之间, 称为中心波长. 当 FTO 厚度小于或大于 80 nm 时 IFO 层上下界面反射增加, 相同  $J_{sc}$  对应的 MAPbI<sub>3</sub> 厚度变大. 由图 5(d) 可以看出, 对于 ITO,  $J_{sc}$  大于

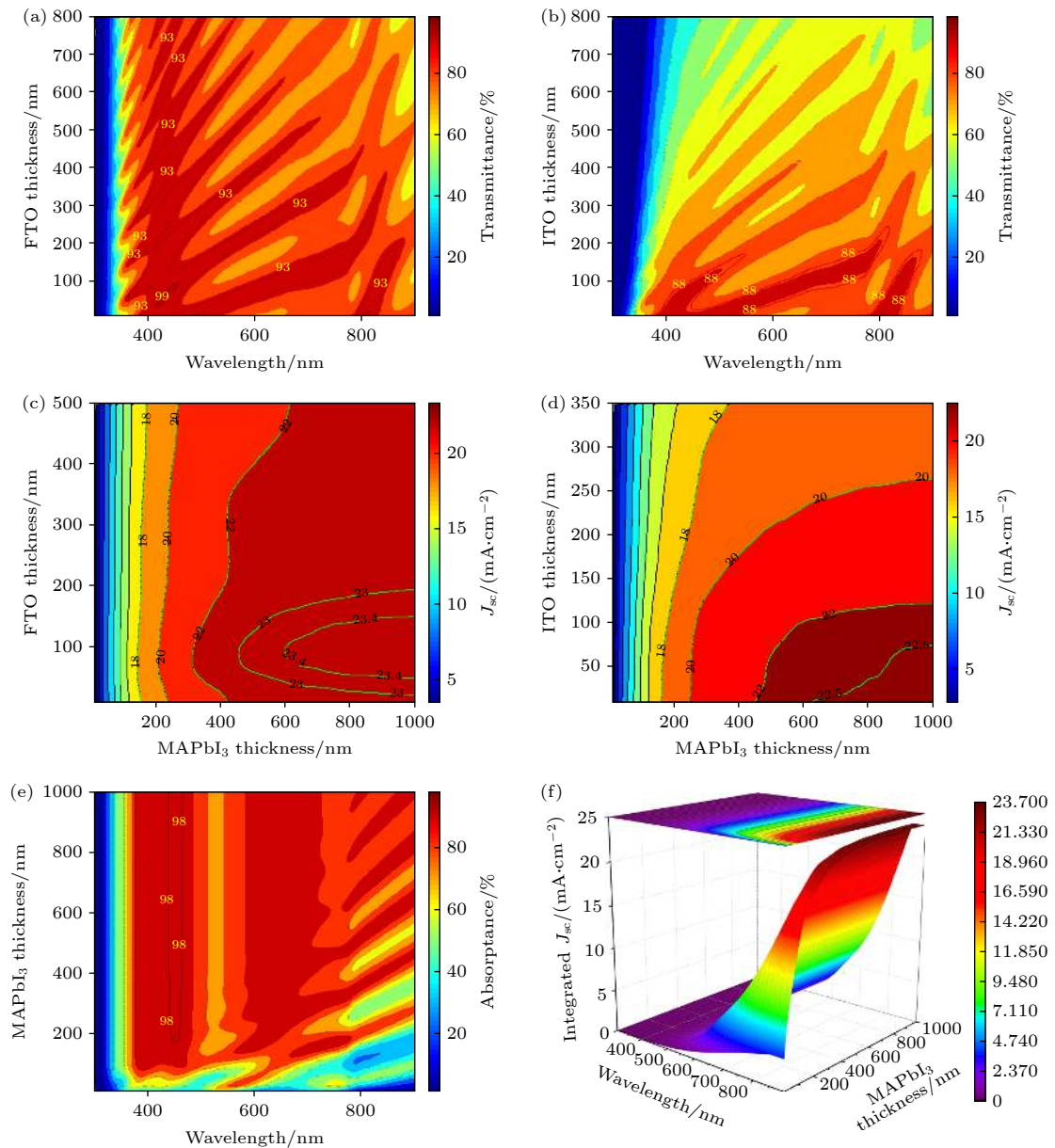


图 5 (a) FTO 和 (b) ITO 的透射率随厚度变化图; 电池的短路电流密度随 (c) FTO 和 MAPbI<sub>3</sub> 以及 (d) ITO 和 MAPbI<sub>3</sub> 厚度变化图; (e) 钙钛矿太阳电池的吸收光谱; (f) 积分电流密度随 MAPbI<sub>3</sub> 厚度变化

Fig. 5. Transmittance spectra of (a) FTO and (b) ITO; variations of short circuit current density with (c) FTO and MAPbI<sub>3</sub>, and (d) ITO and MAPbI<sub>3</sub> thickness; (e) absorbance spectrum of the MAPbI<sub>3</sub> solar cell; (f) changes in the relationship of the integrated  $J_{sc}$  with MAPbI<sub>3</sub> thickness.

22 mA·cm<sup>-2</sup> 对应 ITO 厚度小于 120 nm. 这是由于 ITO 在波长为 300—797 nm 之间的消光系数较大, 即厚度越厚对入射光的吸收越大, 对应太阳能电池的  $J_{sc}$  越小. 图 5(e) 和图 5(f) 给出了 FTO = 80 nm 时, MAPbI<sub>3</sub> 厚度从 10—1000 nm 范围变化的吸光谱图和积分电流密度. 从图 5(e) 可以看出, 当 MAPbI<sub>3</sub> 层的厚度大于 100 nm 后, 对短波的吸收几乎不会发生变化. 这说明 MAPbI<sub>3</sub> 具有良好的弱光效应, 随着厚度增大, 增加的吸收主要来自 500—800 nm 波长范围, 当 MAPbI<sub>3</sub> 的厚度大于

600 nm 时, 对入射波长在 300—800 nm 之间的吸收几乎没有提升. 从图 5(f) 可以看出, MAPbI<sub>3</sub> 厚度从 300—1000 nm 之间变化,  $J_{sc}$  从 21.9 mA·cm<sup>-2</sup> 提高至 23.7 mA·cm<sup>-2</sup>. 当 MAPbI<sub>3</sub> = 600 nm 和 1000 nm 时,  $J_{sc}$  = 23.4 和 23.7 mA·cm<sup>-2</sup>. 这说明当 MAPbI<sub>3</sub> 的厚度从 600 nm 增加至 1000 nm 时,  $J_{sc}$  只增加了 0.3 mA·cm<sup>-2</sup>. 即随着 MAPbI<sub>3</sub> 厚度的增加,  $J_{sc}$  增加变缓, 最终趋于一恒定值. MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳电池中 MAPbI<sub>3</sub> 的最佳厚度应控制在 300—600 nm 之间.

### 3.3 FAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池结构优化

FAPbI<sub>3</sub> 的禁带宽度  $E_g = 1.48$  eV, 对应吸收截止光波长为 840 nm. 由于 FAPbI<sub>3</sub> 在 350—500 nm 波长范围内折射率由 0.9 增加至 3.4, 在 500—900 nm 波长范围内折射率在 3.2 左右, 导致 FTO(ITO) 与 TiO<sub>2</sub> 界面, TiO<sub>2</sub> 与 FAPbI<sub>3</sub> 界面的反射严重. 图 6(a) 和图 6(b) 给出了透射率随 FTO 和 ITO 厚度变化的等高图. 从图 6(a) 和图 6(b) 可以看出, 入射波在 360—840 nm 之间, FTO 厚度在 50—250 nm

之间的平均透射率为 81.6%, ITO 厚度在 10—150 nm 之间的平均透射率为 78%. 图 6(c) 和图 6(d) 分别给出入射波在 300—840 nm 范围变化时, FAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池短路电流密度随 FTO 厚度、ITO 厚度和 FAPbI<sub>3</sub> 厚度变化的等高图. 由图 6(c) 可以看出, 当 FTO 等于 120 nm 时, 不同 FAPbI<sub>3</sub> 的厚度对应的  $J_{sc}$  都是最大值. 由图 6(d) 可以看出, 对于 ITO,  $J_{sc}$  大于 22 mA·cm<sup>-2</sup> 对应 ITO 厚度小于 180 nm. 图 6(e) 和图 6(f) 给出了 FTO = 120 nm

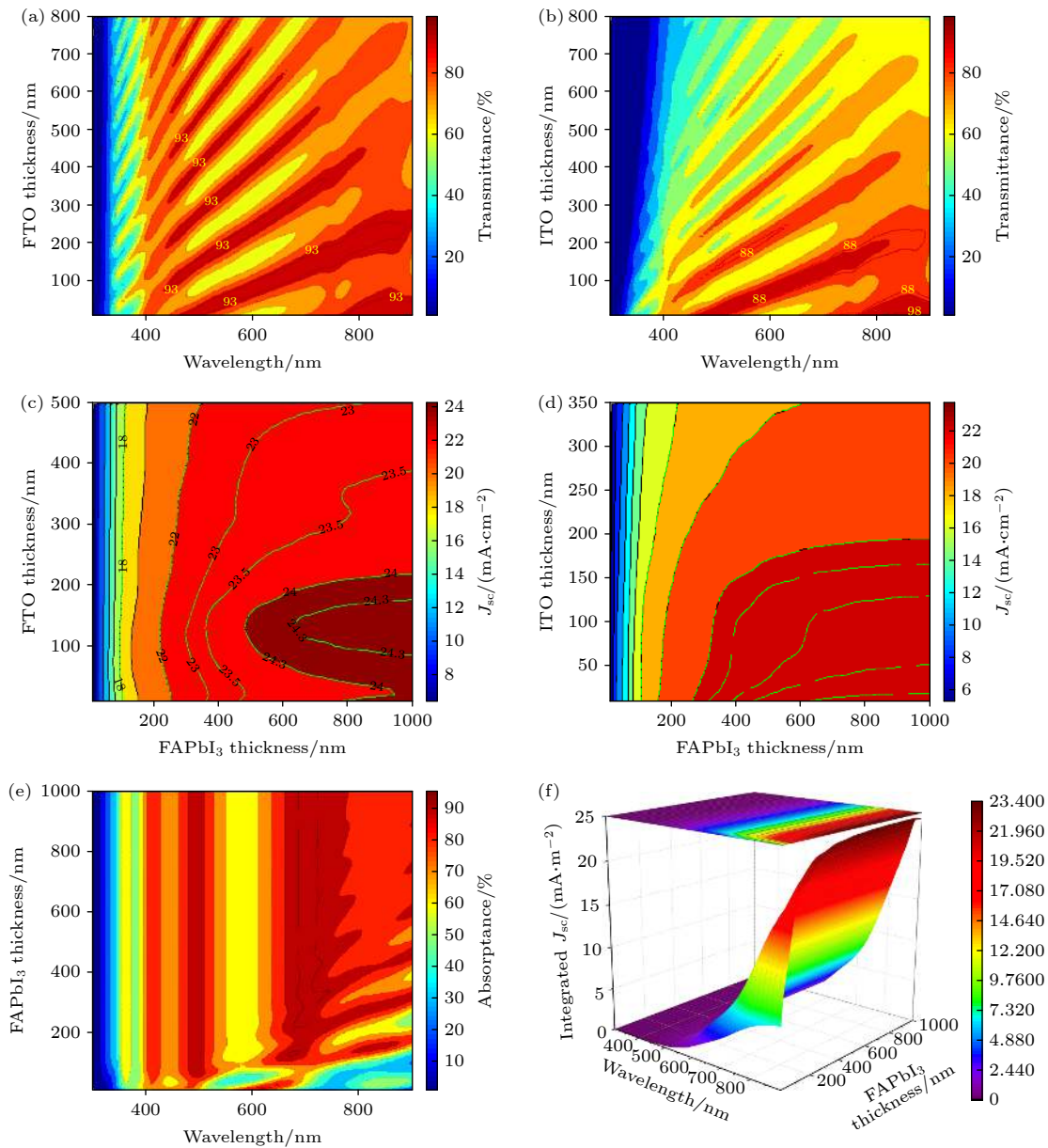


图 6 (a) FTO 和 (b) ITO 的透射率随厚度变化图; 电池的短路电流密度随 (c) FTO 和 FAPbI<sub>3</sub> 以及 (d) ITO 和 FAPbI<sub>3</sub> 厚度的变化图; (e) 钙钛矿太阳能电池的吸收光谱; (f) 积分电流密度随 FAPbI<sub>3</sub> 厚度变化

Fig. 6. Transmittance spectra of (a) FTO and (b) ITO; variations of short circuit current density with (c) FTO and FAPbI<sub>3</sub> and (d) ITO and FAPbI<sub>3</sub> thickness; (e) absorbance spectrum of the FAPbI<sub>3</sub> solar cell; (f) changes in the relationship of the integrated  $J_{sc}$  with FAPbI<sub>3</sub> thickness.

时, FAPbI<sub>3</sub> 厚度从 10—1000 nm 范围的吸光谱图和积分电流密度. 从图 6(e) 可以看出, 当 FAPbI<sub>3</sub> 层的厚度大于 100 nm 后, 同样对短波吸收的吸收几乎不会发生变化, 随着厚度变大, 增加的吸收主要来自长波段 500—800 nm 范围, 当 FAPbI<sub>3</sub> 的厚度大于 600 nm 时, 对入射波长在 300—840 nm 之间的吸收几乎没有提升. 从图 6(f) 可以看出, FAPbI<sub>3</sub> 的厚度在 300—1000 nm 之间变化,  $J_{sc}$  从 23.0 mA·cm<sup>-2</sup> 提高至 24.4 mA·cm<sup>-2</sup>. 当 FAPbI<sub>3</sub> = 600 和 1000 nm 时,  $J_{sc}$  = 24.3 和 24.4 mA·cm<sup>-2</sup>, 说明当 FAPbI<sub>3</sub> 的厚度从 600 nm 增加至 1000 nm 时,  $J_{sc}$  只增加了 0.1 mA·cm<sup>-2</sup>. 即着 FAPbI<sub>3</sub> 厚度的增加,  $J_{sc}$  增加变缓, 最终趋于一恒定值 24.4 mA·cm<sup>-2</sup>. FAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池中 FAPbI<sub>3</sub> 的最佳厚度应控制在 300—600 nm 之间. 虽然经过 FTO(ITO)/TiO<sub>2</sub> 到达活性层 FAPbI<sub>3</sub> 的光子数比 MAPbI<sub>3</sub> 的少, 但 FAPbI<sub>3</sub> 的吸收系数和吸收截止波长比 MAPbI<sub>3</sub> 高, 钙钛矿太阳能电池中 FAPbI<sub>3</sub> 和 MAPbI<sub>3</sub> 厚度相同时, FAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池  $J_{sc}$  要高.

## 4 结 论

作为太阳能电池常用的导电玻璃 FTO 和 ITO 来说, 入射波长在 300—900 nm 范围内 FTO 的消光系数比 ITO 的小, 说明对光的吸收较少. 在 350—750 nm 波长范围内 FAPbI<sub>3</sub> 的平均消光系数比 MAPbI<sub>3</sub> 的高 1.5 倍, 但 FAPbI<sub>3</sub> 的折射率在 350—500 nm 波长范围内从 0.8 提高至 3.3, 在 500—900 nm 波长范围内折射率在 3.1 左右, 导致 FTO(ITO)/TiO<sub>2</sub> 与 FAPbI<sub>3</sub> 的折射率不匹配, 各层界面处对光的反射严重, 因此为设计和制备透明导电薄膜和电子传输层材料提出了更高的要求. FTO(ITO)/TiO<sub>2</sub> 与 MAPbI<sub>3</sub> 的折射率逐渐增大, 有利于光的透射. MAPbI<sub>3</sub> 和 FAPbI<sub>3</sub> 的禁带宽度分别为 1.56 eV 和 1.48 eV, 对应吸收截止光波长分别为 796 nm 和 840 nm, 说明 FAPbI<sub>3</sub> 比 MAPbI<sub>3</sub> 吸收的光谱更宽. 对于有机铅碘钙钛矿太阳能电池, 为了让  $J_{sc}$  有最大值, MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池各层薄膜在制备过程中可以容忍的厚度范围分别为 FTO = (80 ± 50) nm, ITO 小于 120 nm, MAPbI<sub>3</sub> = 300—600 nm. 对于 FAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池, FTO = (120 ± 50) nm, ITO 小于 180 nm, FAPbI<sub>3</sub> = 300—600 nm. 通过本文的研究, 期望对于设计

和制备高转换效率的钙钛矿太阳能电池提供有益参考.

## 参考文献

- [1] Liu W, Liu N J, Ji S L, Hua H F, Ma Y H, Hu R Y, Zhang J, Chu L, Li X A, Huang W 2020 *Nano-Micro Lett.* **12** 119
- [2] Chen H Y, Zhan Y, Xu C Y, Chen W J, Wang S H, Zhang M Y, Li Y W, Li Y F 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2001788
- [3] Li N X, Luo Y Q, Chen Z H, Niu X X, Zhang X, Lu J Z, Kumar R S, Jiang J K, Liu H F, Guo X, Lai B, Brocks G, Chen Q, Tao S X, Fenning D P, Zhou H P 2020 *Joule* **4** 1
- [4] Yi C Y, Luo J S, Meloni S, Boziki A, Astani N A, Gratzel C, Zakeeruddin S M, Rothlisberger U, Gratzel M 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 656
- [5] Huang Y, Li L, Liu Z H, Jiao H Y, He Y Q, Wang X G, Zhu R, Wang D, Sun J L, Chen Q, Zhou H P 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 8537
- [6] Li N X, Tao S X, Chen Y H, Niu X X, Onwudinanti C K, Hu C, Qiu Z W, Xu Z Q, Zheng G H J, Wang L G, Zhang Y, Li L, Liu H F, Lun Y Z, Hong J W, Wang X Y, Liu Y Q, Xie H P, Gao Y L, Bai Y, Yang S H, Brocks G, Chen Q, Zhou H P 2019 *Nat. Energy* **4** 408
- [7] Lu H Z, Liu Y H, Ahlawat P, Mishra A, Tress W R, Eickemeyer F T, Yang Y G, Fu F, Wang Z W, Avalos C E, Carlsen B I, Agarwalla A, Zhang X, Li X G, Zhan Y Q, Zakeeruddin S M, Emsley L, Rothlisberger U, Zheng L R, Hagfeldt A, Gratzel M 2020 *Science* **370** 1
- [8] Yee K S 1966 *IEEE Trans. Antennas Propag.* **17** 585
- [9] Sarkar S, Gupta V, Kumar M, Schubert J, Probst P T, Joseph J, König T A F 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 13752
- [10] Berning J A, Berning P H 1960 *J. Opt. Soc. Am.* **50** 813
- [11] Darkwi A Y, Loke W K, Ibrahim K S 2000 *Energy Mater. Sol. Cells* **60** 1
- [12] Nakane A, Tampo H, Tamakoshi M, Fujimoto S, Kim K M, Kim S, Shibata H, Niki S, Fujiwara H 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 064505
- [13] Young M, Traverse C J, Pandey R, Barr M C, Lunt R R 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 133304
- [14] Ball J M, Stranks S D, Horantner M T, Shuttner S, Zhang W, Crossland E J W, Ramirez I, Riede M, Johnston M B, Friend R H, Snaith J H 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 602
- [15] Bush K A, Palmstrom A F, Yu Z S J, Boccard M, Cheacharoen R, Mailoa J P, McMeekin D P, Hoyer R L Z, Bailie C D, Leijtens T, Peters I M, Minichetti M C, Rollston N, Prasanna R, Sofia S, Harwood D, Ma W, Moghadam F, Snaith H J, Buonassisi T, Holman Z C, Bent S F, McGehee M D 2017 *Nat. Energy* **2** 17009
- [16] Hsue Y C, Freeman A, Gu B Y 2005 *Phys. Rev. B* **72** 195118
- [17] Moharam M G, Gram E B, Pommet D A, Gaylord T K 1995 *J. Opt. Soc. Am. A* **12** 1068
- [18] Li L F 1996 *J. Opt. Soc. Am. A* **13** 1870
- [19] Lyndin N M, Parriaux O, Tishchenko A V 2007 *J. Opt. Soc. Am. A* **24** 3781
- [20] Dewan R, Vasilev I, Jovanov V, Knipp D 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 013101
- [21] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Ryu S, Seo J, Seok S I 2015 *Science* **348** 1234
- [22] Pham N D, Zhang C M, Tiong V T, Zhang S L, Will G, Bou A, Bisquert J, Shaw P E, Du A J, Wilson G J, Wang H X

- 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1806479
- [23] Zhang C, Zhang H Y, Hao H Y, Dong J J, Xing J, Liu H, Shi L, Zhong T T, Tang K P, Xu X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 178101 (in Chinese) [张晨, 张海玉, 郝会颖, 董敬敬, 邢杰, 刘昊, 石磊, 仲婷婷, 唐坤鹏, 徐翔 2020 物理学报 **69** 178101]
- [24] Tavakoli M M, Yadav P, Tavakoli R, Kong J 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800794
- [25] Lin R X, Xiao K, Qin Z Y, Han Q L, Zhang C F, Wei M Y, Saidaminov M I, Gao Y, Xu J, Xiao M, Li A D, Zhu J, Sargent E H, Tan H R 2019 *Nat. Energy* **4** 864
- [26] Jeong M Y, Choi I W, Go E M, Cho Y J, Kim M J, Lee B K, Jeong S H, Jo Y Y, Choi H W, Lee J Y, Bae J H, Kwak S K, Kim D S, Yang C D 2020 *Science* **369** 1615
- [27] Bi F Z, Zheng X, Reng Z Y 2019 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **35** 69 (in Chinese) [毕富珍, 郑晓, 任志勇 2019 物理化学学报 **35** 69]
- [28] Barraud L, Holman Z C, Badel N, Reiss P, Descoedres A, Battaglia C, Wolf S D, Ballif C 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **115** 151
- [29] Shirayama M, Kadowaki H, Miyadera M, Sugita T, Tamakoshi M, Kato M, Fujiseki T, Murata D, Hara S, Murakami T N, Fujimoto S, Chikamatsu M, Fujiwara H 2016 *Phys. Rev. Appl.* **5** 014012
- [30] Rodríguez-de Marcos L V, Larruquert J I, Méndez J A, Aznárez J A 2017 *Opt. Mater. Express* **7** 989
- [31] Sarkar S, Gupta V, Kumar M, Schubert J, Probst P T, Joseph J, König T A F 2019 *ACS Applied Material Interfaces* **11** 13752
- [32] Ball J M, Stranks S D, Horantner M T, SHuttner S, Zhang W, Crossland E J W, Ramirez I, Riede M, Johnston M B, Friend R H, Snaith J H 2015 *Energy and Environ. Sci.* **8** 602
- [33] Lu H D, Han H J, Liu J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 036301 (in Chinese) [卢辉东, 韩红静, 刘杰 2021 物理学报 **70** 036301]
- [34] Rosenblatt G, Simkhovich B, Bartal G, Orenstein M 2020 *Phys. Rev. X* **10** 011071
- [35] Baikie T, Fang Y, Kadro J M, Schreyer M, Wei F, Mhaisalkar S G, Gratzel M and White T J 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 5628
- [36] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ* **7** 982

# Structure optimization and optoelectronic property calculation for organic lead iodine perovskite solar cells\*

Lu Hui-Dong<sup>†</sup> Han Hong-Jing Liu Jie*(New Energy (Photovoltaic) Industry Research Center, Qinghai University, Xining 810016, China)*

( Received 20 January 2021; revised manuscript received 29 March 2021 )

## Abstract

Methylamine lead iodide ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  MAPbI<sub>3</sub>) and formamidinium lead iodide ( $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  FAPbI<sub>3</sub>) are the most commonly used organic lead iodine perovskite materials for solar cell research. For the perovskite solar cell with a layered structure, the optical properties and thickness of each layer affect the photoelectric conversion efficiency of the cell. In this paper, the optical admittance method and rigorous coupled wave analysis method are used to calculate the absorptivities and transmittances of metal oxide transparent conductive films for tin-doped indium oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ), fluorine-doped tin oxide ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ),  $\text{TiO}_2$ , MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub>. The influence of each layer thickness and device structure on the short-circuit current density of the cell are analyzed. It is shown that for the FTO(ITO)/ $\text{TiO}_2$ /MAPbI<sub>3</sub> structure, when the thickness of the FTO film is 50–450 nm and the thickness of the ITO film is 10–150 nm, the average transmittance for the 360–800 nm wavelength light is 85%. For the FTO(ITO)/ $\text{TiO}_2$ /FAPbI<sub>3</sub> structure, when the thickness of the FTO film and ITO film are 50–250 nm and 10–150 nm, respectively, the average values of the transmittance for the 360–840 nm wavelength light are 81.6% and 78%, respectively. Under the optimal thickness of FTO and  $\text{TiO}_2$ , and the thickness of MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> are 300–1000 nm, the corresponding short-circuit current densities are in a range of 21.9–23.7 and 23.0–24.4  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectively. The band gap of MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> are 1.56 and 1.48 eV, for which the corresponding absorption cut-off wavelengths are 796 and 840 nm, respectively, indicating that FAPbI<sub>3</sub> has a wider absorption spectrum than MAPbI<sub>3</sub>. In order to maximize the  $J_{\text{sc}}$  value of the organic lead iodine perovskite solar cell, the thickness range of each layer for MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cell (FTO thickness is  $(80 \pm 50)$  nm, ITO thickness is less than 120 nm, MAPbI<sub>3</sub> thickness is 300–600 nm) and for FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cell (FTO thickness is  $(120 \pm 50)$  nm, ITO thickness is less than 180 nm, FAPbI<sub>3</sub> thickness is 300–600 nm) are given. The research results of this article have guiding significance in designing and preparing the perovskite solar cells with high conversion efficiency.

**Keywords:** perovskite solar cell, photoelectric properties, optical-admittance method, rigorous coupled-wave analysis method

**PACS:** 88.40.hj, 71.35.Cc

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210134

\* Project supported by the Chinasalt Jintan Company of Limited Liability, China (Grant No. ZYJTJS201906) and the Shanghai Aerospace Science and Technology Innovation Program, China (Grant No. SAST2017-139).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: 2015990047@qhu.edu.cn