

# GaN 基半导体在改变钙钛矿太阳能电池性能方面的理论分析\*

朱晓丽 仇鹏 卫会云 何茨峰 刘恒 田丰  
邱洪宇 杜梦超 彭铭曾 郑新和†

(北京科技大学数理学院, 磁光电复合材料与界面科学北京市重点实验室, 北京 100083)

(2023 年 1 月 22 日收到; 2023 年 2 月 21 日收到修改稿)

GaN 基半导体在光电子、电子器件已具有重要应用, 如何结合其良好的电学特性进行其他应用方面的理论或实验探索, 是当前新的研究课题. 本文利用 SCAPS-1D 软件从理论上计算了 GaN 在 FTO/GaN/(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.85</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub>/HTL 电池结构中电子传输的理论机制. 结果表明, 引入 GaN 后, 电池的开路电压, 转换效率明显提高. 通过进一步分析准费米能级分裂、界面电场、界面复合率、耗尽层厚度等因素的变化规律, 分析了 GaN 的厚度和掺杂浓度对电池开路电压等器件参数的影响, 并从 GaN 作为电子传输层的物理机制方面进行了讨论.

**关键词:** GaN, 钙钛矿电池, 开路电压

**PACS:** 77.84.Bw, 88.40.H-, 88.40.hj

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230100

## 1 引言

氮化镓 (gallium nitride, GaN) 具有较宽的直接带隙 (3.4 eV)、高导电性、高电子迁移率 (1000 cm<sup>2</sup>/(V·s))<sup>[1,2]</sup>、高稳定性、高熔点、高击穿临界场等优势, 其能有效解决第一代、第二代半导体器件不能在较高温度、较高功率等极端苛刻的条件下工作的缺点, 是制造抗高强辐射、高温、高频、低能耗、大功率和高密度集成电子器件和光伏器件的理想材料之一. 目前钙钛矿电池中常用的电子传输层 (electron transport layer, ETL) 为介孔结构二氧化钛, 但是其电子迁移率较低, 不利于与钙钛矿层活性层界面处的电荷分离. 同时由于二氧化钛存在光催化降解<sup>[3]</sup>, 光诱导的离子迁移<sup>[4]</sup>、相分离<sup>[5]</sup>、阳离子或卤化物再分布<sup>[6]</sup>等现象, 导致电池的性能

不稳定, 因此研究者们尝试通过优化电子传输层材料提高电池性能<sup>[7-9]</sup>. Qiu 等<sup>[10]</sup>利用离子体增强原子层沉积 (plasma enhanced atomic layer deposition, PEALD) 技术, 首次在掺氟的二氧化锡 (fluorine doped tin dioxide, FTO) 玻璃衬底上沉积了 GaN 薄膜, 表明通过控制 GaN 薄膜厚度可调节其能级, 从而实现电池应用的可能性. Wei 等<sup>[11]</sup>将 PEALD 沉积的 GaN 薄膜插入到为钙钛矿电池中, GaN 层促进了 FTO/钙钛矿界面的电子提取与传输, 减少了电荷复合, 功率转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 从 10.38% 提高到 15.18%. Lee 等<sup>[12]</sup>引入纳米多孔 GaN(NP GaN)/n 型 GaN (n-GaN) 阴极结构, 使得 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿电池显示出高达 18.79% 的 PCE. Lin 等<sup>[13]</sup>计算了 GaN 作为 B- $\gamma$ -CsSnI<sub>3</sub> 钙钛矿电池电子传输层时的 PCE 为 18.09%.

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0703700)、国家自然科学基金 (批准号: 52002021) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: FRF-IDRY-20-037) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xinhezhen@ustb.edu.cn

上述研究证实了 GaN 作为电池电子传输层的可行性和潜力. 但研究者多关注于电池材料对电池性能的影响, 而忽略了电子传输层物理参数对电池性能影响的物理机制. 电池效率的提高得益于开路电压 (open circuit voltage,  $V_{oc}$ ) 的改善, 而  $V_{oc}$  的损耗大都发生在界面电荷传输的过程中<sup>[14-16]</sup>, 因此提高电子的提取与传输效率, 降低界面复合重组是改善  $V_{oc}$  损耗的重要途径. 本文尝试通过 SCAPS-1D 软件计算 GaN 厚度、掺杂浓度以及两者共同对电池各参数的影响, 从能带、界面复合分析等角度分析作为 GaN 作为 (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.85</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub> 钙钛矿电池电子传输层的理论机制.

## 2 结构和能带

本模拟采用正式钙钛矿电池结构, 如图 1(a) 所示, GaN 作为电子传输层 (ETL)、(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.85</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub> 作为活性层 (active layer)、Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层 (hole transport layer, HTL), FTO 和 Au 分别为电池的前电极和背电极, 模拟太阳光由 FTO 处入射. 活性层与电子传输层之间的能级匹配是影响 ETL 电子传输能力的重要因素<sup>[17,18]</sup>, 当两者能级不匹配时, 载流子在活性层/电子传输层界面处的复合过程也会显著增加<sup>[19]</sup>, 这将进一步影响钙钛矿电池的性能. 图 1(b) 为电池各结构能带, GaN 在电池结构中较好的能带匹配将有利于电子由钙钛矿活性层向 FTO 电极传输.

SCAPS-1D 软件一款较为成熟的太阳能电池模拟计算软件<sup>[20]</sup>, 主要应用于 CIGS、钙钛矿电池等一些平面薄膜太阳能电池的相关模拟计算<sup>[21-23]</sup>. 通过求解泊松方程 (1)、电子 (2) 和空穴 (3) 连续性方程、电子 (4) 和空穴 (5) 的载流子输运方程得出

电池的性能参数:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{q}{\varepsilon} [p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x) + p_t(x) - n_t(x)], \quad (1)$$

式中,  $\psi$  为静电势,  $q$  为电子电荷,  $\varepsilon$  为半导体材料的介电常数,  $p(n)$  为空穴 (电子) 浓度,  $N_A^-(N_D^+)$  为电离受体 (供体) 密度,  $n_t$  ( $p_t$ ) 为俘获电子 (空穴),  $x$  为位置坐标.

$$\frac{dn_p}{dt} = G_n - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} + n_p\mu_n \frac{dE}{dx} + \mu_n E \frac{dn_p}{dx} + D_n \frac{d^2n_p}{dx^2}, \quad (2)$$

$$\frac{dp_n}{dt} = G_p - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} + p_n\mu_p \frac{dE}{dx} + \mu_p E \frac{dp_n}{dx} + D_p \frac{d^2p_n}{dx^2}, \quad (3)$$

式中,  $G_n$  和  $G_p$  分别为电子和空穴的生成速率,  $n_p$  和  $p_n$  分别为 p 区和 n 区的电子和空穴浓度,  $n_{p0}$  和  $p_{n0}$  分别为 p 区和 n 区的平衡电子和空穴浓度,  $\tau_n$  和  $\tau_p$  分别为电子和空穴寿命,  $\mu_p$  和  $\mu_n$  分别为空穴和电子的迁移率,  $E$  为电场,  $D_n$  和  $D_p$  分别为电子和空穴扩散系数.

$$J_n(x) = qn\mu_n E + qD_n \frac{dn}{dx} = n\mu_n \frac{dE_{Fn}}{dx}, \quad (4)$$

$$J_p(x) = qp\mu_p E + qD_p \frac{dp}{dx} = p\mu_p \frac{dE_{Fp}}{dx}, \quad (5)$$

式中,  $E_{Fn}$  和  $E_{Fp}$  分别是电子和空穴的准费米能级. 表 1 为电池各层所用参数, 取自于各文献中. 由于电池各层界面的缺陷密度对电池的性能有着至关重要的影响, 因此本次模拟中的缺陷密度取值在表 2 列出, 界面之间的隧道传输效应均忽略不计. FTO 简化为功函数为 4.4 eV 的电极处理, 本次计算在光照强度为 AM 1.5G, 入射光功率为 100 mW/cm<sup>2</sup>, 温度为 300 K 的条件下进行, 电池的面积  $A_t$  为 1 cm<sup>2</sup>.

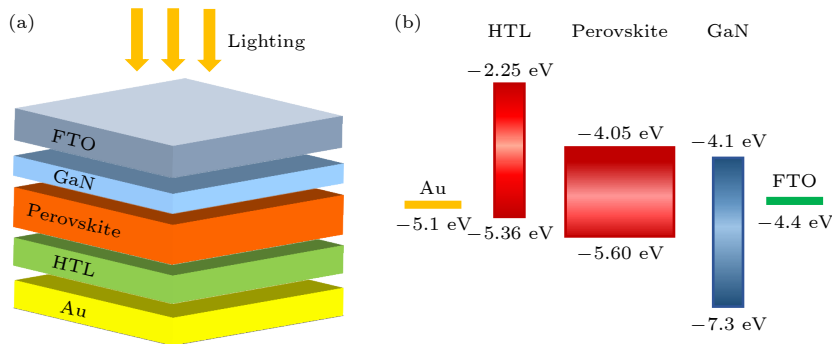


图 1 (a) 钙钛矿电池的结构; (b) GaN 层在电池中的理论能带匹配

Fig. 1. (a) Structure of perovskite cells; (b) theoretical band matching of GaN layer in batteries.

表 1 模拟中使用的参数  
 Table 1. Parameters used in the simulation.

参数	GaN	活性层	HTL
厚度/ $\mu\text{m}$	0.10	0.55	0.10
带隙/eV	3.40 <sup>[24]</sup>	1.55 <sup>[11]</sup>	3.11
电子亲和势/eV	4.10 <sup>[25]</sup>	4.05 <sup>[26]</sup>	2.25
介电常数 (relative)	8.90	6.50	3.00
导带有效态密度/ $(10^{18} \text{ cm}^{-3})$	2.30	2.20	2.20 <sup>[27]</sup>
价带有效态密度/ $(10^{19} \text{ cm}^{-3})$	4.60	1.80	1.80 <sup>[27]</sup>
电子热速度/ $(10^7 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1})$	1.00	1.00	1.00
空穴热速度/ $(10^7 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1})$	1.00	1.00	1.00
电子迁移率/ $(10^2 \text{ cm}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	10.0	5.00	1.00
空穴迁移率/ $(\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	100	60	50
浅均匀掺杂施主浓度 $N_D/(10^{16} \text{ cm}^{-3})$	1.00	—	—
浅均匀掺杂受主浓度 $N_A/(10^{15} \text{ cm}^{-3})$	—	1.00	$1.00 \times 10^3$ <sup>[27]</sup>
缺陷浓度/ $(10^{15} \text{ cm}^{-3})$	1.00	$1.00 \times 10^{-2}$	1.00

 表 2 GaN 与活性层、活性层与空穴传输层之间的参数  
 Table 2. Parameters of GaN/active and active/HTL layer interfaces.

参数	GaN/活性层界面	活性层/HTL界面
缺陷类型	中性	中性
电子捕获截面/ $(10^{-19} \text{ cm}^2)$	1.0	1.0
空穴捕获截面/ $(10^{-19} \text{ cm}^2)$	1.0	1.0
能量分布	单一	单一
缺陷能级 $E_t$ 的参考	高于最高价带能级	高于最高价带能级
相对于参考能级的能量/eV	0.6	0.6
缺陷密度/ $(10^{10} \text{ cm}^{-3})$	$1.0 \times 10^5$	1.0

以 GaN 作为电子传输层和无 GaN 层时, 计算得到的电池  $J$ - $V$  曲线如图 2 所示, 对应的电池性能参数在表 3 列出, 以 GaN 作为电子传输层的电池短路电流密度为  $24.12 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 无 GaN 层存在时短路电流密度为  $24.03 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 因为电池的  $J_{sc}$  大小主要依赖于钙钛矿带隙宽度、厚度以及器件载流子的收集效率, 因此 GaN 对电池的短路电流密度提升较小. 由于 GaN 能级可以与电池活性层能级更好的匹配,  $V_{oc}$  由  $0.78 \text{ V}$  提升至  $1.21 \text{ V}$ , PCE 由  $15.87\%$  提至  $24.18\%$ . FF 是由最大功率点电流密度 (maximum power point current density,  $J_{mpp}$ )、最大功率点电压 (maximum power point voltage,  $V_{mpp}$ ),  $V_{oc}$  以及  $J_{sc}$  共同决定的, 由于有无 GaN 的电池的  $J_{sc}$  与  $J_{mpp}$  变化甚小, 而电池的  $V_{mpp}$  由  $0.69 \text{ V}$  增至  $1.05 \text{ V}$ , 根据 (6) 式, 所以 GaN 作为电子传输层的电池 FF 降低. 图 2(b) 为光照前电池处于热平衡状态时的能带图, 取费米能级为能量零点. 根据 Andersons 能带规则<sup>[28]</sup>, (8) 式为 GaN 层与活

性层异质结处的导带偏移值  $\Delta E_c$ ,  $\Delta E_c$  会影响载流子在界面上复合强弱, Gan 等<sup>[29]</sup> 研究表明当在界面处形成悬崖结构时, 流子复合的激活能为  $E_a^{\text{ETL}} = E_g^{\text{active layer}} - |\Delta E_c|$ ,  $E_g^{\text{active layer}}$  为活性层的带隙值,  $E_a^{\text{ETL}}$  表征了载流子在界面复合的强弱,  $E_a^{\text{ETL}}$  越大,  $V_{oc}$  越大, 因此适当的  $\Delta E_c$  有助于电池性能的提升<sup>[30]</sup>. 以 GaN 为电子传输层的导带偏移值  $\Delta E_c = -0.05 \text{ eV}$ , 活性层/GaN 导带界面形成较小的能带悬崖 (cliff), 减小了界面复合, 使得开路电压增大, 同时 GaN 的加入, 电池内置电场增大, 有利于活性层产生的光生电子向 GaN 层传输<sup>[31-34]</sup>, 并提高电池的效率, 这与 Lin 等<sup>[13]</sup> 的模拟结果是一致的.

$$\text{FF} = \frac{J_{mpp} \times V_{mpp}}{J_{sc} \times V_{oc}}, \quad (6)$$

$$\text{PCE} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times \text{FF}}{P_{in}}, \quad (7)$$

$$\Delta E_c = \chi_{\text{activer}} - \chi_{\text{GaN}}. \quad (8)$$

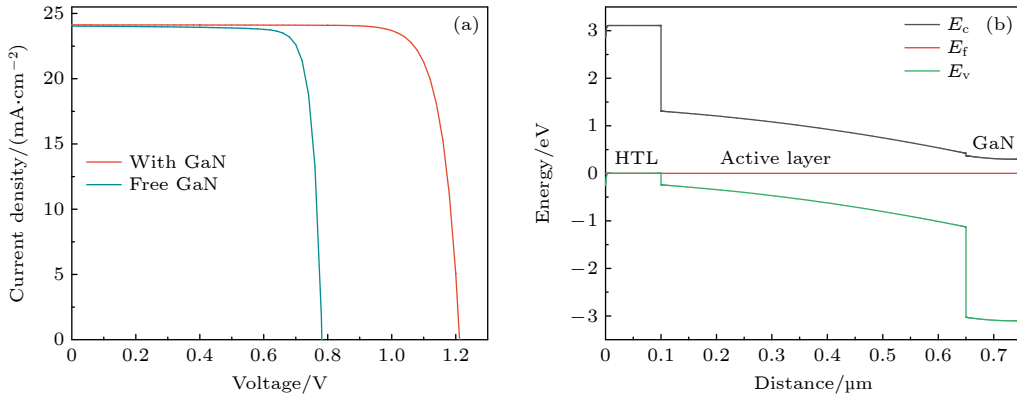

 图 2 (a) 光照下有 GaN 层与无 GaN 层的电池  $J$ - $V$  曲线; (b) 光照后电池处于热平衡状态时的能带图

 Fig. 2.  $J$ - $V$  curve of solar cells with and without GaN layer under lighting; (b) the band of GaN as ETL in perovskite solar cell after illumination.

表 3 有 GaN 与无 GaN 时电池模拟参数对比

Table 3. Comparison of solar cell simulation parameters with and without GaN.

Samples	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{oc}/\text{V}$	FF/%	PCE/%	$V_{mpp}/\text{V}$	$J_{mpp}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
With GaN	24.12	1.21	82.67	24.18	1.05	22.99
Free GaN	24.03	0.78	84.44	15.87	0.69	22.93

### 3 GaN 厚度的影响

ETL 的厚度会明显影响电池的光电性能, 合适的厚度会在保证透光率的同时有效地传输电子, 计算 GaN 厚度变化范围为 0—800 nm, 得到电池各性能参数随 GaN 厚度变化规律如图 3(a), (b) 所示, 随着厚度的增大, 电池的  $J_{sc}$  逐渐降低, 但变化范围较小 (24.13—23.83 mA/cm<sup>2</sup>),  $J_{sc}$  微弱的变化主要有两个因素: 一是传输层厚度增大减弱了透光率, 影响力活性层的光吸收, 二是受界面复合电流、体复合电流与缺陷复合电流的影响. 当载流子扩散长度大于钙钛矿活性层的厚度时 (本文中计算所得活性层的电子扩散长度 ( $L_n$ ) 为 110  $\mu\text{m}$ , 空穴扩散长度 ( $L_p$ ) 为 39  $\mu\text{m}$ ), 载流子在 GaN 层的作用下向电池的对电极传输, 在 GaN 层的内部与界面分别发生缺陷复合、体复合和界面复合, 且体复合会随 GaN 厚度的增大而增大, 从而造成  $J_{sc}$  随 GaN 厚度的增大而减小.

$$V_{oc,max} = \frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{q}. \quad (9)$$

$V_{oc}$  在 GaN 厚度 0—100 nm 内急剧下降, 由 1.30 V 降低至 1.21 V, 当 GaN 的厚度超过 100 nm

之后,  $V_{oc}$  保持稳定 ( $\sim 1.21$  V). 在持续光照条件下, 入射光激发电子从价带进入导带, 活性层产生电子-空穴对, 电池处于准热平衡状态, 费米能级分裂为图 4(a) 所示的电子准费米能级  $E_{Fn}$  和空穴费米能级  $E_{Fp}$ , 分裂程度用电势差  $\Delta\mu = E_{Fn} - E_{Fp}$  表示. 根据普朗克黑体辐射定律,  $V_{oc}$  产生的根源是准费米能级之间的电势差 [35–38], 如图 4(a), (b) 所示, 在 0—100 nm 内, 随着 GaN 厚度的增大, GaN 层的电子准费米能级逐渐降低, 电势差  $\Delta\mu$  急剧下降, 同时界面电场衰减剧烈, 相应产生的界面复合会逐渐增大, 从而造成  $V_{oc}$  的急剧下降; 当厚度超过 100 nm 后, 电子准费米能级位置稳定,  $\Delta\mu$  值变化微弱, 而界面电场衰减缓慢, 界面复合缓慢增大, 造成开路电压的微弱减小, 可忽略不计. 以 100 nm 厚度为节点, PCE 同样呈现出先减小后增大, 而后缓慢减小, 效率最高点在 24.76%, 对应的 GaN 厚度为 245 nm. FF 呈现先减小后增大, 最终趋于平稳的趋势. 通过模拟得到  $J_{mpp}$ ,  $V_{mpp}$  随 GaN 厚度的变化如图 5(a), (b) 所示, 结合 (6) 式, 两者与 FF 与 PCE 的变化规律匹配良好. Duha 等 [39] 计算的钙钛矿电池中二氧化钛电子传输层厚度与本文计算的 GaN 的厚度有相似的变化规律.

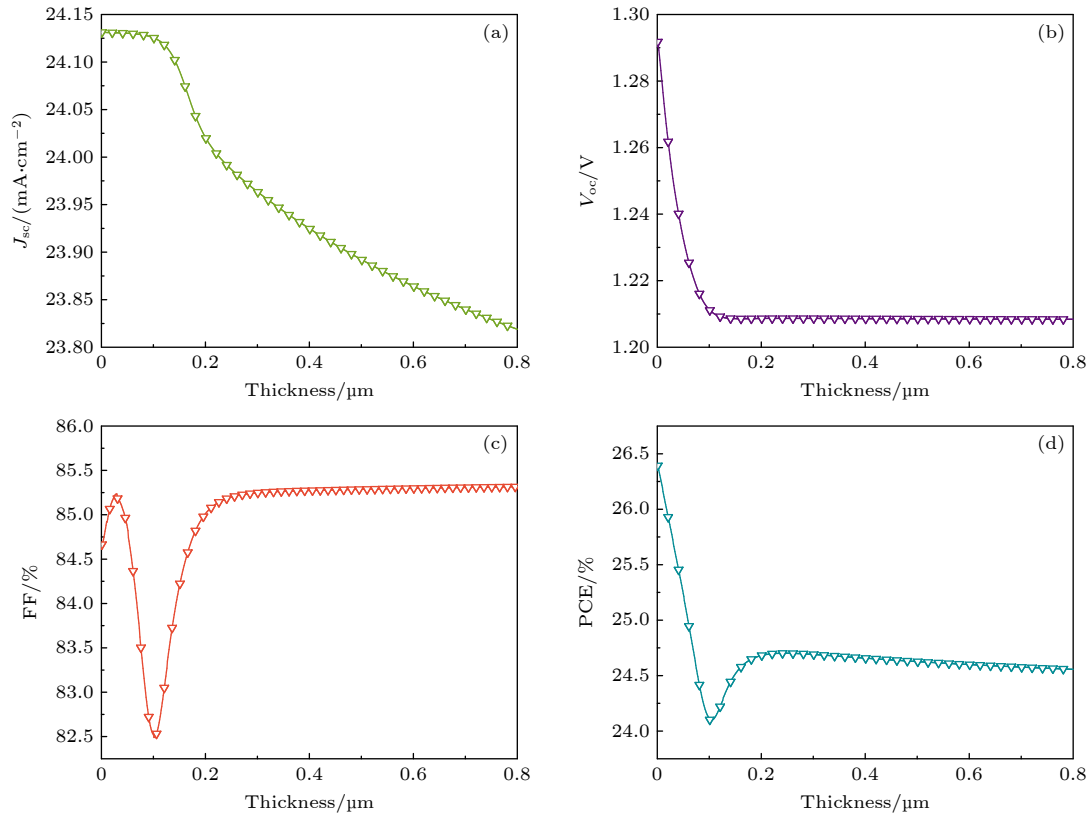


图 3 (a)–(d) GaN 厚度变化对电池各参数的影响

Fig. 3. (a)–(d) Effect of GaN thickness variation on battery parameters.

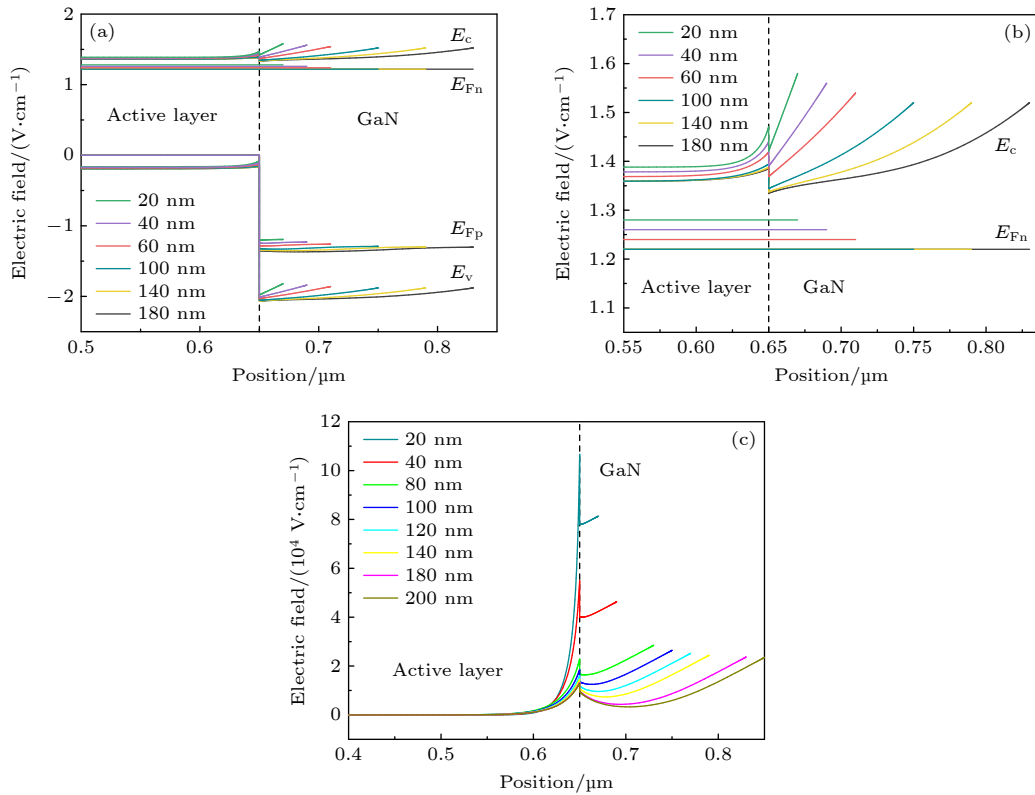


图 4 活性层与不同厚度的 GaN 层接触时的结果 (a) 能带图; (b) 导带与准电子费米能级分布图; (c) 界面电场图

Fig. 4. Results of the active layer is in contact with GaN layer of different thickness: (a) Energy band map; (b) band map of conduction band and quasi-Fermi level of electrons; (c) interfacial electric field map diagram.

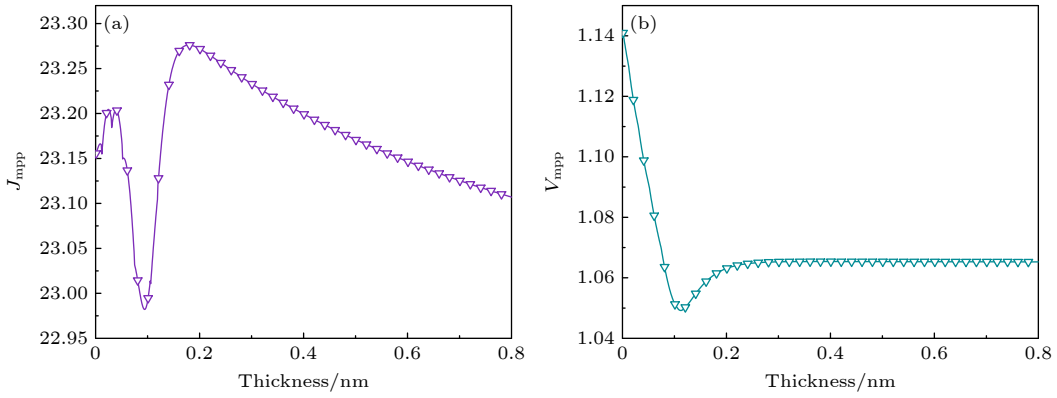


图 5 (a)  $J_{mpp}$  和 (b)  $V_{mpp}$  随 GaN 厚度的变化  
Fig. 5. Variation of (a)  $J_{mpp}$  and (b)  $V_{mpp}$  with GaN thickness.

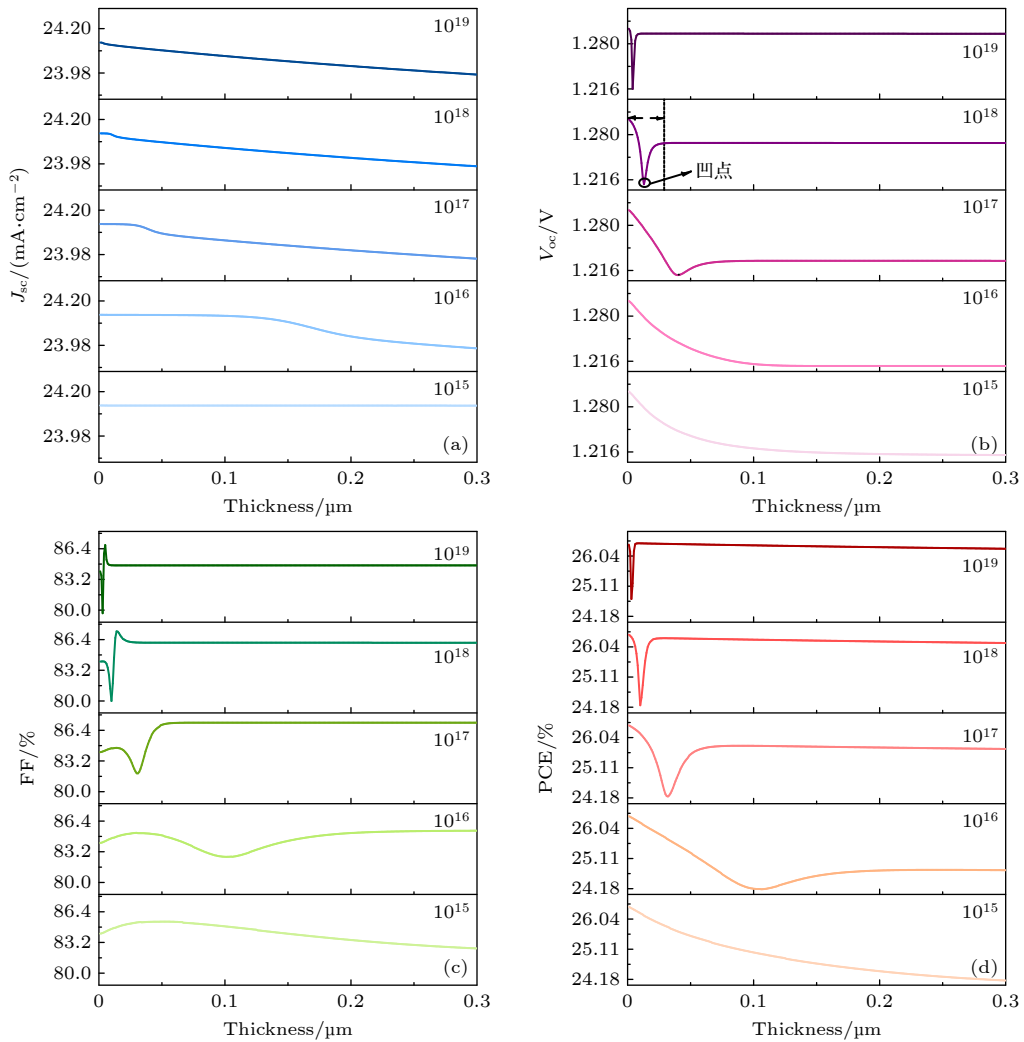


图 6 (a)—(d) GaN 掺杂浓度和厚度对电池  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF, PCE 的模拟结果  
Fig. 6. (a)—(d) Simulation results of  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF, PCE under  $N_d$  and thickness of GaN.

#### 4 GaN 厚度和施主掺杂浓度 ( $N_d$ ) 对电池的影响

本文同时计算 GaN 层的厚度变化范围为 0—

300 nm, 施主掺杂浓度值从  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  增至  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  时电池的性能, 结果如图 6(a)—(d) 所示, 随着施主掺杂浓度的提高,  $J_{sc}$  随厚度增大而减小的趋势逐渐明显, 但总体的变化范围较小 (24.13—

23.90 mA/cm<sup>2</sup>).

如图 6(b) 所示, 当 GaN 的施主掺杂浓度为  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> 时, 随着 GaN 厚度的增大, 电池的  $V_{oc}$  先减小后增大 (本文将此变化趋势称为“凹坑”, 对应最低点称为“凹点”) 终趋于稳定. 施主掺杂浓度由  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup> 增至  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> 时, “凹点”的位置左移, “凹坑”变窄, 随厚度变化而稳定的  $V_{oc}$  由 1.209 V 增至 1.294 V, 根据 (6) 式和 (7) 式, 结合图 6(b) 所示, FF 和 PCE 具有同样的变化趋势, 此变化规律与 Xiao 等<sup>[40]</sup> 对硅基模拟 P 掺杂的 Si 太阳电池的施主掺杂浓度和厚度的探究得到的结果一致.

考虑到 GaN 的施主掺杂浓度可以直接影响费米能级的高低, 因此计算出不同氮化镓掺杂浓度下 (GaN 的厚度为 200 nm) 电池光照前后的能级分布, GaN 层右侧为 FTO, 其功函数取值 4.4 eV. 在光照前, 电池处于热平衡状态, 各层内部的费米能级统一 (取费米能级的位置为能级零点), 如图 7(a)–(e) 所示, 当 GaN 的施主掺杂浓度由  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup> 增至  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> 时, GaN 的导带逐渐靠近费米能级, 在施主掺杂浓度为  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> 时, 费米能级跃到导带上方, 形成简并掺杂.

光照前, 随着氮化镓施主掺杂浓度的提高, 活性层/GaN 界面的内建电场强度增加, 如图 8(a) 所示, 从而为载流子分离提供更大的驱动力, 有助于激子的分离并减少复合<sup>[41]</sup>, 这与图 7 所示的能级变化相对应.

图 7(f)–(j) 为光照后能带图, 当 GaN 的掺杂浓度为  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup> 时, 活性层导带向上弯曲, 在 GaN 和活性层之间形成势垒尖峰, 阻碍电子继续从活性层向 GaN 层转移, 随着施主掺杂浓度的提高, 势垒尖峰逐渐减小, 直至在掺杂浓度为  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> 时, 活性层与 GaN 之间的势垒尖峰消失, 钙钛矿活性层的导带向下弯曲, 在施主掺杂浓度为  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> 时更为明显.  $V_{oc}$  受钙钛矿活性层和电子传输层能级分布的影响<sup>[42,43]</sup>, 当 GaN 的施主掺杂浓度逐渐增大时, 光生电子-空穴对在更大的内建电场之下分别向 GaN 层与 HTL 层漂移, 产生更大的电势差  $\Delta\mu$ , 因此会产生更大的  $V_{oc}$ . 这与图 6(b) 所示的当 GaN 的厚度为 200 nm 时,  $V_{oc}$  随掺杂浓度的增大而增大的趋势一致. 本次电子传输层的掺杂浓度对于准费米能级分裂和  $V_{oc}$  的模拟结果与 Deng 等<sup>[44]</sup> 的研究有相同的趋势, 而 Xu 等<sup>[45]</sup> 同样发现电压的提升归因于器件内部准费米能级的分裂.

根据 (9) 式计算所得的  $V_{oc(max)}$  为开路电压的最高理论值, 而 GaN 稳定厚度区域的  $V_{oc}$  存在一定的损失, 因为活性层/GaN 界面之间的存在界面复合, 且以间接复合 (shockley-read-hall recombination, SRH) 为主, 如图 8(b) 所示, 在持续光照条件下, 随着掺杂浓度的增大, 活性层/GaN 界面处的界面复合率增大, 但是 GaN/FTO 界面处的复合率减小得更多, 同时 ETL 较高的电子准费米能级  $E_{Fn}$  和导带底值 (CBM) 可对电子的注入和运输有促进作用<sup>[46]</sup>, 因而  $V_{oc}$  和 PCE 得以提高<sup>[20,47,48]</sup>. 虽施主掺杂浓度的增大能提高  $V_{oc}$ , 但会减小异质结界面处光生载流子的收集和耗尽层宽度, 且活性层/GaN 界面的复合率、活性层内部复合率均呈增大趋势, 因此会导致  $J_{sc}$  随掺杂浓度的提高而减小.

图 9 为活性层/GaN/FTO 结构的能带匹配图, 活性层/GaN 界面形成异质结势垒, 而 GaN/FTO 接触界面形成肖特基势垒, 两处势垒对应的 GaN 的耗尽区的宽度分别记作  $W_1$  和  $W_2$ . 经计算得知, 图 6(b) 所示的  $V_{oc}$  的“凹点”随 GaN 施主掺杂浓度变化规律是由  $W_1$  的值决定的, 相应的“凹坑”的宽度是由 GaN/FTO 界面 GaN 耗尽区的宽度  $W_2$  决定, 四者的数据对比在表 4 列出, 计算结果可以与图 6—图 9 相匹配.

以 GaN 的施主掺杂浓度为  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> 时为例,  $V_{oc}$  的“凹点”处对应 GaN 的厚度为 13 nm, 最初达到饱和时 GaN 的厚度为 29 nm, 因此取 GaN 厚度 ( $x$ ) 分别为 3 nm, 13 nm, 29 nm, 50 nm, 80 nm. 光照前的能带如图 10(a) 所示, 当 GaN 与 FTO 接触时, 因为  $W_2 < W_{FTO}$ , GaN 层的表面形成一个正的空间电荷区, 其中电场方向由体内指向表面, 它使半导体表面电子的能量高于体内, 能带向上弯曲, 形成表面势垒. 在势垒区中, 空间电荷主要由电离施主形成, 电子浓度要比体内小得多, 因此它是一个高阻的区域. 当  $0 < x < W_2$  时, 随着 GaN 厚度的增大, GaN 层的电子浓度逐渐提高, 空穴浓度降低, 导带逐渐靠近费米能级, 直至  $x > W_2$  时, GaN 的导带位置、电子空穴浓度不再受厚度的影响. 光照后的能带如图 10(b), (c) 所示, 当  $0 < x < W_1$  时, 整个 GaN 层同时作为活性层/GaN 与 GaN/FTO 的耗尽区, 被完全耗尽. 活性层/GaN 界面导带出现能带尖峰, 并且随着厚度的增大能带尖峰减弱, 最终在  $x > W_1$  之后, 导带尖峰转换为导带悬崖. 持续光照后, 由于准费米能级分裂, 当 GaN 厚

度为 13 nm ( $W_1$  耗尽层的宽度) 时, GaN 的电子准费米能级最低, 电子空穴的准费米能级之差最小, 对应最小的  $V_{oc}$  值. 电子传输受阻, 导致 PCE 降低. 随着厚度的增大, GaN 层的  $E_{Fn}$  逐渐提高,  $\Delta\mu$  逐渐增大,  $V_{oc}$  随之增大, 直到当 GaN 的厚度  $x > W_2$  时,  $\Delta\mu$  不变,  $V_{oc}$  保持稳定,  $\Delta\mu$  与图 6(b)

中  $V_{oc}$  随 GaN 厚度变化的趋势是一致的. FTO 与 GaN 之间形成的是肖特基接触, GaN 能带向上弯曲, 阻碍电子向 FTO 层传输, 随着 ETL 厚度的增大, 少数载流子行进更长的距离以到达 FTO 电极, 因此复合和串联电阻的机会更高, 导致 FF 和效率降低<sup>[49,50]</sup>.

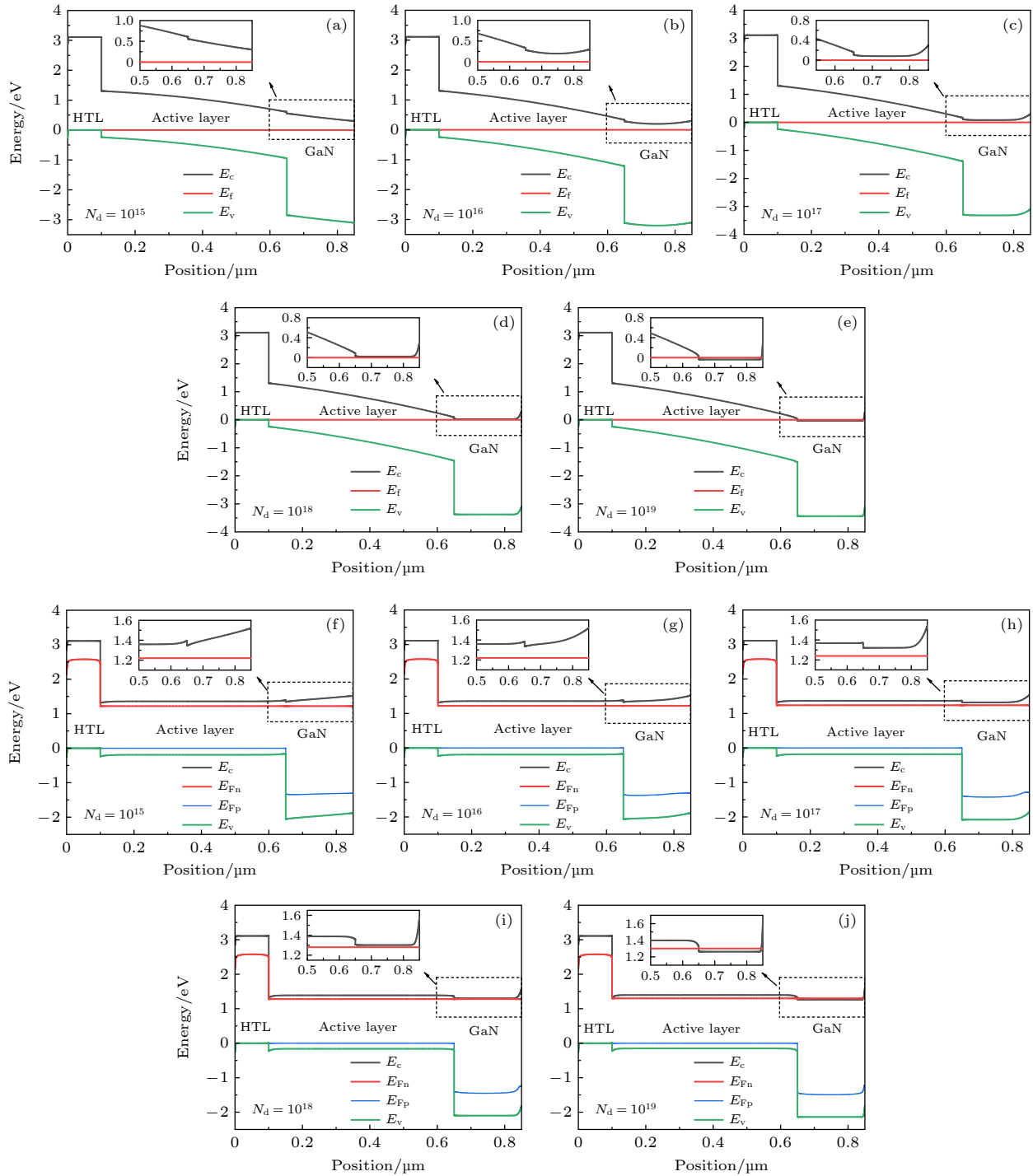


图 7 GaN 不同掺杂浓度下, 光照前电池平衡能级图 (a)–(e) 和光照后电池能级图 (f)–(j)

Fig. 7. Equilibrium energy level diagram of solar cell before illumination (a)–(e) and energy level diagram of the solar cell after illumination (f)–(j) under different doping concentrations.

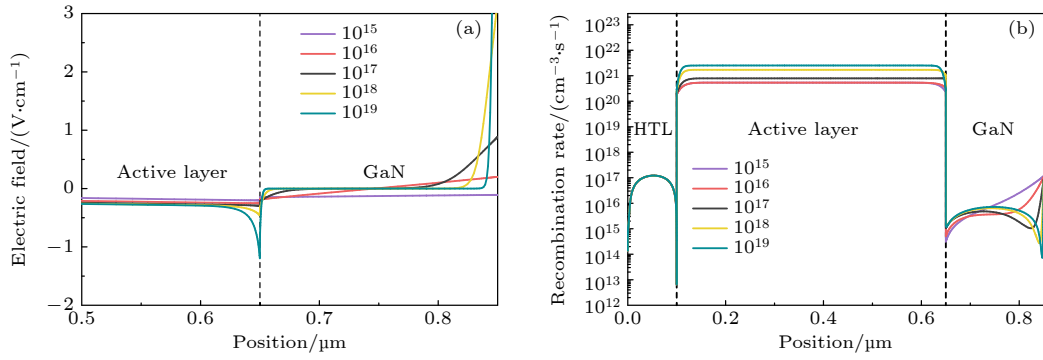


图 8 GaN 不同掺杂浓度下, 活性层/GaN 界面的电场分布 (a) 和电池内部复合率 (b)

Fig. 8. Electric field distribution of active layer/GaN interface (a) and recombination rate inside the cell (b) under different doping concentrations.

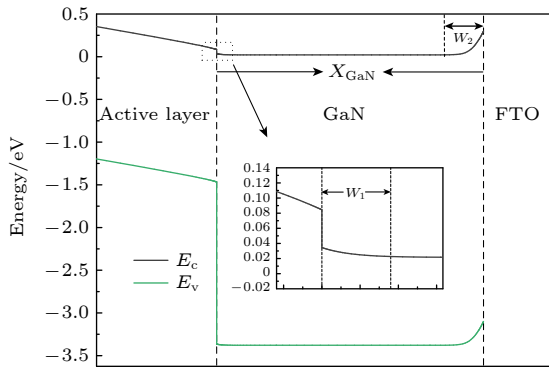


图 9 活性层/GaN/FTO 结构能带匹配图

Fig. 9. Band matching of active layer/GaN/FTO structure.

表 4 GaN/FTO 耗尽区宽度与  $V_{oc}$  变化宽度对比  
Table 4. Comparison between depletion width of GaN/FTO interface and  $V_{oc}$  variation width.

Parameters	$N_d/cm^{-3}$				
	$10^{15}$	$10^{16}$	$10^{17}$	$10^{18}$	$10^{19}$
GaN/FTO 异质结中 GaN 耗尽区厚度/nm	—	—	84.00	29.46	9.18
$V_{oc}$ 随厚度变化的凹点 宽度/nm	—	—	84.00	29.00	9.00
活性层/GaN 异质结中 GaN 耗尽区厚度/nm	—	—	40.17	13.65	3.80
$V_{oc}$ 随厚度变化的凹点 位置/nm	—	—	40.00	13.00	3.00

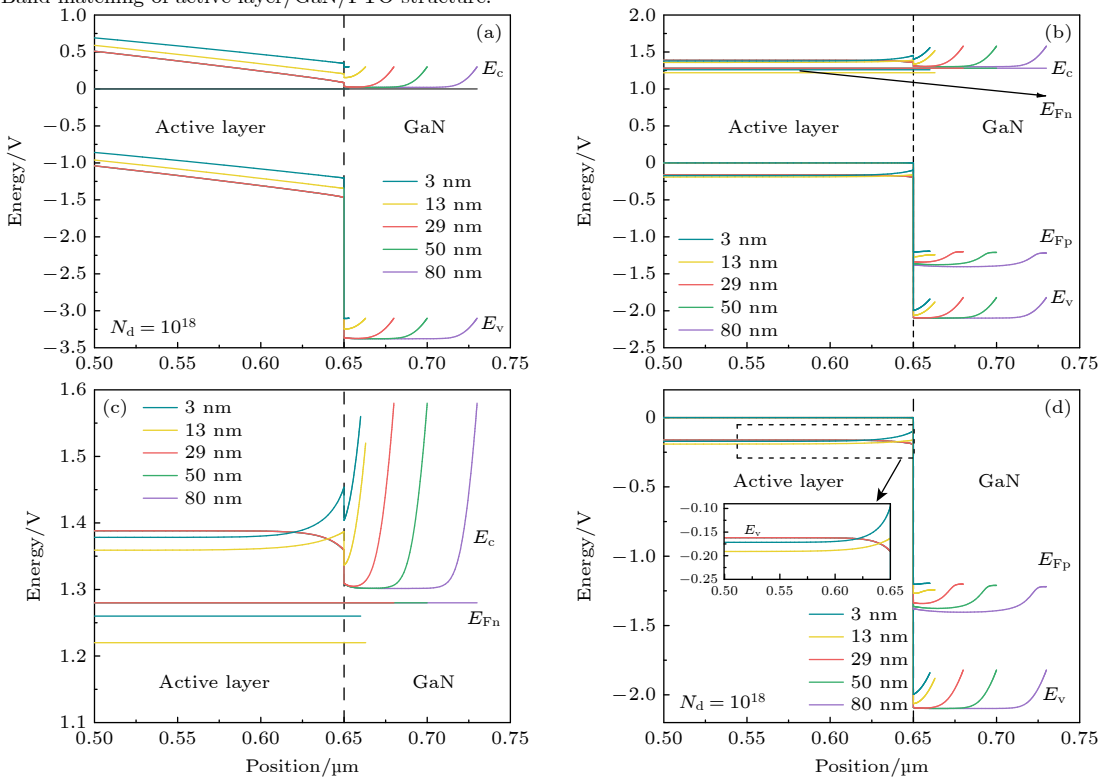


图 10 (a) 不同 GaN 厚度光照前的热平衡能带图; (b) 光照后能带图; (c) 光照后的导带图; (d) 光照后的价带图

Fig. 10. (a) Thermal balance band of different GaN's thicknesses before illumination; (b) post-illumination band map; (c) band chart after illumination; (d) valence band map after illumination.

## 5 总 结

本文利用 SCAPS-1D 软件, 计算了以 GaN 为电子传输层的  $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$  钙钛矿电池参数, 引入 GaN 层使得电池  $V_{oc}$  由 0.78 V 提升至 1.21 V, PCE 由 15.87% 提高至 24.18%, GaN 与活性层导带之间形成较小的能带悬崖可以适当提高电池效率. 计算了 GaN 厚度与掺杂浓度共同变化对电池影响, 随着掺杂浓度的提高, 活性层/GaN 层之间的内建电场强度增加, 从而为载流子分离提供更大的驱动力, 产生更大的电势差  $\Delta\mu$ , 因此会产生更大的  $V_{oc}$ . 而活性层/GaN 界面复合率、活性层内部复合率均呈增加趋势, 从而导致  $J_{sc}$  随掺杂浓度的提高而减小. 通过计算发现, 随“凹点”对应的厚度为 GaN/FTO 之间的 GaN 耗尽区宽度, 整个“凹坑”对应的宽度为活性层/GaN 之间 GaN 的耗尽区宽度. 综上所述, 可以通过同时改变 GaN 的厚度和掺杂浓度实现电池性能的改善.

## 参考文献

- [1] Koblmueller G, Wu F, Mates T, Speck J S, Fernandez-Garrido S, Calleja E 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 221905
- [2] Yildirim M A, Teker K 2021 *Nano* **16** 2150021
- [3] Leijtens T, Eperon G E, Pathak S, Abate A, Lee M M, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2885
- [4] Luo Y Q, Khoram P, Brittman S, Zhu Z Y, Lai B, Ong S P, Garnett E C, Fenning D P 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703451
- [5] Bischak C G, Hetherington C L, Wu H, Aloni S, Ogletree D F, Limmer D T, Ginsberg N S 2017 *Nano Lett.* **17** 1028
- [6] Dequillettes D W, Zhang W, Burlakov V M, et al. 2016 *Nat. Commun.* **7** 11683
- [7] Raoui Y, Ez-Zahraouy H, Tahiri N, El Bounagui O, Ahmad S, Kazim S 2019 *Sol. Energy* **193** 948
- [8] Mandadapu U, Vedanayakam S V, Thyagarajan K, Reddy M R, Babu B J 2017 *Int. J. Energy Res.* **7** 1603
- [9] Okamoto Y, Suzuki Y 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 13995
- [10] Qiu P, Wei H Y, An Y L, et al. 2020 *Ceram. Int.* **46** 5765
- [11] Wei H Y, Wu J H, Qiu P, et al. 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 25347
- [12] Lee K J, Min J W, Turedi B, et al. 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 3295
- [13] Lin S, Zhang B P, Lu T Y, Zheng J C, Pan H Q, Chen H T, Lin C J, Li X R, Zhou J R 2021 *Acs Omega* **6** 26689
- [14] Chen P, Bai Y, Wang L Z 2021 *Small Struct.* **2** 2000050
- [15] Mahesh S, Ball J M, Oliver R D J, Mcmeekin D P, Nayak P K, Johnston M B, Snaith H J 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 258
- [16] Wang P Y, Li R J, Chen B B, Hou F H, Zhang J, Zhao Y, Zhang X D 2020 *Adv. Mater.* **32** 1905766
- [17] Zhou X Y, Hu M M, Liu C, Zhang L Z, Zhong X W, Li X N, Tian Y Q, Cheng C, Xu B M A 2019 *Nano Energy* **63** 103866
- [18] Han W B, Ren G H, Liu J M, Li Z Q, Bao H C, Liu C Y, Guo W B 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 49297
- [19] Stolterfoht M, Caprioglio P, Wolff C M, et al. 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 2778
- [20] Burgelman M, Nollet P, Degraeve S 2000 *Thin Solid Films* **361** 527
- [21] Bal S S, Basak A, Singh U P 2022 *Opt. Mater.* **127** 112282
- [22] Kumar P, Shankar G, Pradhan B 2022 *Mater. Today Proc.* **66** 3392
- [23] Jafarzadeh F, Aghili H, Nikbakht H, Javadpour S 2022 *Sol. Energy* **236** 195
- [24] Muth J F, Lee J E, Shmagin I K, Kolbas R M, Casey H C, Keller B P, Mishra U K, Denbaars 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2572
- [25] Levinshstein M E, Rumyantsev S L, Shur M S 2001 *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (John Wiley & Sons) pp1-28
- [26] Zhang D Y, Xu P, Wu T, Ou Y M, Yang X T, Sun A X, Cui B, Sun H W, Hua Y 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 5221
- [27] Jeyakumar R, Bag A, Nekovei R, Radhakrishnan R 2020 *J. Electron. Mater.* **49** 3533
- [28] Minemoto T, Murata M 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **133** 8
- [29] Gan Y J, Jiang Q B, Qin B Y, Bi X G, Li Q L 2021 *Acta. Phys. Sin.* **70** 038801 (in Chinese) [甘永进, 蒋曲博, 覃斌毅, 毕雪光, 李清流 2021 物理学报 **70** 038801]
- [30] He Y Z, Xu L Y, Yang C, Guo X W, Li S R 2021 *Nanomaterials* **11** 2321
- [31] Gan Y J, Bi X G, Liu Y C, Qin B Y, Li Q L, Jiang Q B, Mo P 2020 *Energies* **13** 5907
- [32] Tan K, Lin P, Wang G, Liu Y, Xu Z C, Lin Y X 2016 *Solid State Electron.* **126** 75
- [33] Turcu M, Rau U 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 1591
- [34] Tanaka K, Minemoto T, Takakura H 2009 *Sol. Energy* **83** 477
- [35] Leijtens T, Eperon G E, Barker A J, et al. 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 3472
- [36] Stolterfoht M, Wolff C M, Marquez J A, et al. 2018 *Nat. Energy* **3** 847
- [37] Caprioglio P, Stolterfoht M, Wolff C M, Unold T, Rech B, Albrecht S, Neher D 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901631
- [38] Ran C X, Xu J T, Gao W Y, Huang C M, Dou S X 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 4581
- [39] Duha A U, Borunda M F 2022 *Opt. Mater.* **123** 111891
- [40] Xiao Y P, Wang T, Wei X Q, Zhou L 2017 *Acta. Phys. Sin.* **66** 108801 (in Chinese) [肖友鹏, 王涛, 魏秀琴, 周浪 2017 物理学报 **66** 108801]
- [41] Trukhanov V A, Bruevich V V, Paraschuk D Y 2011 *Phys. Rev. B* **84** 205318
- [42] Shao Y C, Yuan Y B, Huang J S 2016 *Nat. Energy* **1** 15001
- [43] Edri E, Kirmayer S, Henning A, Mukhopadhyay S, Gartsman K, Rosenwaks Y, Hodes G, Cahen D 2014 *Nano Lett.* **14** 1000
- [44] Deng Y H, Ni Z Y, Palmstrom A F, Zhao J J, Xu S, Van Brackle C H, Xiao X, Zhu K, Huang J S 2020 *Joule* **4** 1949
- [45] Xu G Y, Xue R M, Stuard S J, Ade H, Zhang C J, Yao J L, Li Y W, Li Y F 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006753
- [46] Wang D, Wu C C, Luo W, Guo X, Qu B, Xiao L X, Chen Z J 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 2215
- [47] Minemoto T, Matsui T, Takakura H, et al. 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67** 83
- [48] Nollet P, Kontges M, Burgelman M, Degraeve D S, Reineke-Koch R 2003 *Thin Solid Films* **431** 414
- [49] Belarbi M, Zeggai O, Khettaf S, Louhibi-Fasla S 2022 *Semicond. Sci. Tech.* **37** 095016
- [50] Ghosh S, Porwal S, Singh T 2022 *Optik* **256** 168749

# Theoretical analysis of GaN-based semiconductor in changing performanc of perovskite solar cell\*

Zhu Xiao-Li   Qiu Peng   Wei Hui-Yun   He Ying-Feng   Liu Heng   Tian Feng  
 Qiu Hong-Yu   Du Meng-Chao   Peng Ming-Zeng   Zheng Xin-He<sup>†</sup>

(Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, School of Mathematics and Physics,  
 University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

( Received 22 January 2023; revised manuscript received 21 February 2023 )

## Abstract

GaN-based semiconductor has been used in optoelectronics and electronic devices. It is a new research topic at present that how its good electrical properties are integrated together to explore other applications in theory or experiment. In this work, SCAPS-1D software is used to calculate the mechanism of GaN electron transport in an FTO/GaN/(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.85</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub>/HTL perovskite solar cell (PSC) structure. The results show that when GaN is used in PSC, the  $V_{oc}$  increases from 0.78 V to 1.21 V, PCE increases from 15.87% to 24.18%, and that the small conduction band cliff formed between GaN and the active layer can improve the efficiency of the cell. Quasi-Fermi level splitting, interfacial electric field, interfacial recombination rate and depletion zone thickness at different doping concentrations  $s$  are analyzed. The influences of GaN thickness and doping concentration on open-circuit voltage and other device parameters are investigated. The physical mechanism of GaN as an electron transport layer is discussed. With the increase of the thickness, the  $J_{sc}$  of this solar cell decreases gradually, but the change range is not large (24.13–23.83 mA/cm<sup>2</sup>). The  $V_{oc}$  decreases from 1.30 V to 1.21 V when the thickness of GaN exceeds 100nm, and then keeps stable. The power conversion efficiency changing regularity appears in the form of “pits” — first decreases, then increases, and finally keeps stable, with the highest efficiency being 24.76% and the corresponding GaN thickness being 245 nm. The FF shows a trend, which is first decreasing, then increasing, and finally leveling off. In the case of the doping concentration and thickness change at the same time, during the increase of doping concentration, the  $J_{sc}$  decreases gradually with the increase of thickness, but the overall change range is small, and the open-circuit voltage, filling factor and conversion efficiency all show “pits” changes. When the thickness of GaN is 200 nm, with the concentration of GaN doping increasing, the quasi Fermi level splitting increases, and the strength of the built-in electric field between the active layer and the GaN layer increases, thus providing a greater driving force for carrier separation, resulting in a larger potential difference  $\Delta\mu$ , and thus a larger  $V_{oc}$ . With the increase of doping concentration, the recombination rate of the active layer/GaN layer interface and the recombination rate inside the active layer increase, which leads the value of  $J_{sc}$  to decrease. It is found that the position of the “concave point” of  $V_{oc}$  under the change of GaN thickness is determined by varying the GaN doping concentration, the width of GaN depletion region between GaN/FTO, and the width of GaN depletion region between GaN/active layer determine the width of the whole “pit”. In summary, the cell parameters can be improved by simultaneously changing the thickness and doping concentration of GaN.

**Keywords:** GaN, perovskite solar cell, open-circuit voltage

**PACS:** 77.84.Bw, 88.40.H–, 88.40.hj

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230100

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFA0703700), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52002021), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. FRF-IDRY-20-037).

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



## GaN基半导体在改变钙钛矿太阳能电池性能方面的理论分析

朱晓丽 仇鹏 卫会云 何荧峰 刘恒 田丰 邱洪宇 杜梦超 彭铭曾 郑新和

## Theoretical analysis of GaN-based semiconductor in changing performanc of perovskite solar cell

Zhu Xiao-Li Qiu Peng Wei Hui-Yun He Ying-Feng Liu Heng Tian Feng Qiu Hong-Yu Du Meng-Chao Peng Ming-Zeng Zheng Xin-He

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 107702 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230100

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230100>

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

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>

基于双层电子传输层钙钛矿太阳能电池的物理机制

Physical mechanism of perovskite solar cell based on double electron transport layer

物理学报. 2022, 71(20): 208802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220725>

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>

基于等效电路模型的钙钛矿太阳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>

背电极材料、结构以及厚度等影响钙钛矿太阳能电池性能的研究

Influence of back electrode material, structure and thickness on performance of perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(19): 198404 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211037>

低温制备SnO<sub>2</sub>电子传输层用于钙钛矿太阳能电池

Low-temperature preparation of SnO<sub>2</sub> electron transport layer for perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211930>