

文章编号: 1000-7032(2023)11-2033-08

缺陷对全无机钙钛矿太阳能电池性能的影响

姚广平¹, 文超^{1,2}, 刘佳澎^{1,3}, 苏子生^{1*}

(1. 泉州师范学院物理与信息工程学院 福建省先进微纳光子技术与器件重点实验室, 福建泉州 362000;

2. 福州大学先进制造学院, 福建泉州 362200; 3. 福建师范大学光电与信息工程学院, 福建福州 350117)

摘要: 利用一维太阳能电池仿真软件 SCAPS 对全无机钙钛矿太阳能电池中缺陷对器件性能的影响进行了研究。研究表明, 在 ITO/SnO₂/CsPbI₃/CuI/Au 电池中, CuI/CsPbI₃ 界面和 CsPbI₃ 光活性层缺陷密度对器件的性能具有较大影响。随着缺陷密度增大, 器件的开路电压、短路电流、填充因子和光电转化效率均减小, 尤其是当缺陷密度大于 10¹⁵ cm⁻³ 后, 器件性能显著下降。相反地, CsPbI₃/SnO₂ 界面缺陷对器件性能无显著影响。通过优化器件的缺陷密度、光活性层的厚度和受主掺杂浓度, 全无机钙钛矿太阳能电池的光电转化效率可以达到 20% 以上。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 全无机; 缺陷; 仿真

中图分类号: O475.31; O482.7; TM914.4

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230196

Effect of Defects on Performance of All Inorganic Perovskite Solar Cells

YAO Guangping¹, WEN Chao^{1,2}, LIU Jiapeng^{1,3}, SU Zisheng^{1*}

(1. Fujian Key Laboratory for Advanced Micro-nano Photonics Technology and Devices, College of Physics and

Information Engineering, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China;

2. School of Advanced Manufacturing, Fuzhou University, Quanzhou 362200, China;

3. College of Photonic and Electronic Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China)

* Corresponding Author, E-mail: suzs@qztc.edu.cn

Abstract: The effects of defects on the performance of all inorganic perovskite solar cells was studied using a one-dimensional solar cell simulation software SCAPS. It is found that in the device ITO/SnO₂/CsPbI₃/CuI/Au, the density of the defects at the CuI/CsPbI₃ interface and in the CsPbI₃ photoactive layer has dramatically influence on the performance of the device. With the increase of the defect density, the open-circuit voltage, short-circuit current, filling factor, and power conversion efficiency of the device all decrease, especially when the defect density exceeds 10¹⁵ cm⁻³. On the contrary, the defects at the CsPbI₃/SnO₂ interface have almost no effect on device performance. By optimizing the defect density of the device, the thickness and doping concentration of the photoactive layer, a power conversion efficiency higher than 20% can be obtained in the all inorganic perovskite solar cells.

Key words: perovskite solar cell; all inorganic; defect; simulation

1 引 言

钙钛矿太阳能电池具有器件结构简单、制造成本低、材料选择范围广、可制备成柔性器件等优点,

在光伏发电技术领域受到了广泛关注^[1-7]。近年来,通过新型钙钛矿材料设计开发、新结构器件设计、制备工艺优化等途径,目前钙钛矿太阳能电池的光电转化效率(PCE)已经达到 26.1%^[8]。从实

收稿日期: 2023-08-30; 修订日期: 2023-09-14

基金项目: 福建省教育厅中青年科研项目(JAT200567); 福建省自然科学基金(2023J01890); 泉州市科技计划(2020C025R)
Supported by Youth Research Project of Fujian Provincial Department of Education(JAT200567); Natural Science Foundation of Fujian Province(2023J01890); Quanzhou City Science and Technology Program of China(2020C025R)

际应用角度,钙钛矿太阳能电池的效率已经达到了产业化需求,因此器件的稳定性成为制约其商业化的关键因素之一。钙钛矿材料的化学式为 ABX_3 ,其中 B 为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等金属阳离子, X 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等卤素阴离子。当 A 位为 $CH_3NH_3^+$ 、 $CH(NH_2)_2^+$ 等有机阳离子时,对应的材料为有机/无机杂化钙钛矿材料。它们是最常用的钙钛矿太阳能电池光活性层材料,但在高温、高湿、高光照强度下容易分解,从而造成器件性能的下降^[9-10]。当 A 位为 Cs^+ 等无机阳离子时,相应的材料为无机钙钛矿材料。与有机/无机杂化钙钛矿材料相比,无机钙钛矿材料具有更高的热稳定性,被广泛应用于钙钛矿太阳能电池、发光二极管、光探测器等光电器件^[11]。

自从 Snaith 等首次报道以来^[12],基于无机钙钛矿材料 $CsPbI_3$ 的太阳能电池的 PCE 已经提高了 21%^[13-14]。但是,目前已报道的高效率 $CsPbI_3$ 太阳能电池通常采用 Spiro-OMeTAD 等有机材料作为空穴传输层。为了提高 Spiro-OMeTAD 的导电性能,通常采用掺杂 Li 盐(比如 LiTFSI)的办法。由于 Li 盐的亲水性,在高温下容易引起薄膜结晶,同时 Li 离子也会发生扩散并影响其他功能层材料,导致器件性能降低^[15-16]。采用无机材料做为空穴传输层、构筑全无机钙钛矿太阳能电池是有效提高器件稳定性的方法之一。CuI 具有高的载流子迁移率、适合的能级结构和良好的稳定性,以及可以采用真空热沉积和溶液法等方法制备,成膜质量高,被广泛用于有机电致发光器件、有机太阳能电池以及钙钛矿太阳能电池^[17-18]。但是,目前全无机钙钛矿太阳能电池的 PCE 与基于有机空穴传输层的器件相比还有差距^[19-20]。因此,需要进一步提高器件效率。

器件仿真可以模拟不同结构器件、功能层材料、界面特性、工作条件下器件的性能,为器件结构的设计和优化提供参考,具有重要的研究价值。但是,目前基于 $CsPbI_3$ 的全无机太阳能电池的仿真研究还较少^[21-25],许多影响器件性能的因素及其内在物理机制尚不清楚。器件的性能与功能层间的界面能级匹配程度、光活性层材料的吸收光谱和吸收系数、器件的载流子输运特性、光活性层材料本身的缺陷以及功能层间的界面缺陷等因素有关。钙钛矿太阳能电池通常采用溶液法制备,在材料内部和界面处不可避免地存在大量的缺陷态。因此,缺陷的钝化技术常常被用来提高器件

的性能^[5-7]。 $CsPbI_3$ 薄膜中经常出现 Cs 空位、Pb 空位等点缺陷,同时在空穴传输层/ $CsPbI_3$ 和 $CsPbI_3$ /电子传输层界面处也存在大量的缺陷态^[26],这些缺陷对器件性能的影响尚不明确,需要进一步研究。本文采用器件仿真的方法对 $CsPbI_3$ 薄膜及其与载流子传输层界面处的缺陷态对器件性能的影响进行了研究。

2 仿真方法

采用一维太阳能电池模拟软件 SCAPS 对基于 $CsPbI_3$ 的全无机钙钛矿电池进行仿真研究^[27]。SCAPS 软件的仿真模拟主要基于泊松方程(公式(1))及电子(公式(2))和空穴(公式(3))的连续性方程:

$$\frac{dp_n}{dt} (-\varepsilon(x) \frac{d\varphi}{dx}) = q [p(x) - n(x) + N_d^+(x) - N_a^-(x) + p_i(x) - n_i(x)], \quad (1)$$

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

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

其中, ε 为介电常数, φ 为静电势, q 为电子电荷, $p(x)$ 、 $n(x)$ 、 $p_i(x)$ 和 $n_i(x)$ 分别为自由空穴、自由电子、被捕获的空穴和被捕获的电子浓度, $N_d^+(x)$ 和 $N_a^-(x)$ 分别为离化的施主浓度和离化的受主浓度, G 为载流子生成率, μ_n 和 μ_p 分别为电子和空穴的迁移率, D_n 和 D_p 分别为电子和空穴的扩散系数, ξ 为电场强度。利用在模拟软件中输入的材料性能参数,通过求解以上三个方程,可以获得器件的相关性能参数。

仿真所采用的全无机钙钛矿太阳能电池的器件结构和能级结构如图 1 所示,其中,氧化铟锡

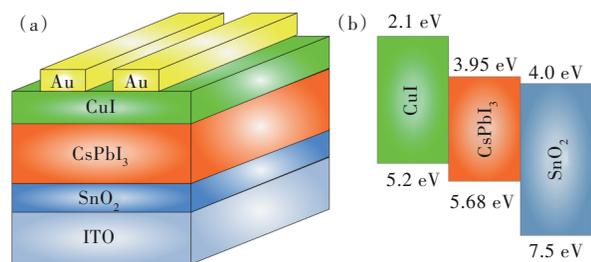


图 1 全无机钙钛矿太阳能电池的器件结构(a)和能级结构示意图(b)

Fig. 1 Schematic device structure (a) and the energy levels (b) of the all inorganic perovskite solar cells

(ITO)为阴极, SnO_2 为电子传输层, CsPbI_3 为光活性层, CuI 为空穴传输层, Au 为阳极。仿真中所使用的材料性能参数列于表 1 中, 相关数据均来自于钙钛矿太阳能电池仿真研究的参考文献^[28-34]。其中, E_g 为禁带宽度, χ 为电子亲和势, ϵ_r 为相对介电常数, N_c 和 N_v 分别为导带和价带态密度, N_D 和 N_A 分别为施主和受主掺杂浓度, N_t 为缺陷密度。除了表 1 所列参数, 各功能层的电子和空穴热速

度均设置为 $10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$; 光活性层的缺陷类型设置为中性的 Guass 分布, 电子和空穴的捕获截面积为 10^{-14} cm^2 ; 其他功能层的缺陷类型设置为中性的 Single 分布, 电子和空穴的捕获截面积为 10^{-14} cm^2 。仿真中不考虑界面和电极的反射对器件性能的影响, 电极接触采用平带模型。光照条件为功率密度为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的 AM1.5G 辐照光源, 温度为 300 K 。

表 1 器件仿真中采用的材料性能参数

Tab. 1 Material parameters used in the simulation

	Thickness/nm	E_g/eV	χ/eV	ϵ_r	N_c/cm^{-3}	N_v/cm^{-3}	$\mu_n/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\mu_p/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	N_A/cm^{-3}	N_D/cm^{-3}	N_t/cm^{-3}
SnO_2	25	3.5	4	9	4.36×10^{18}	2.52×10^{19}	20	10	0	10^{18}	10^{15}
CsPbI_3	350	1.73	3.95	6	1.1×10^{20}	8×10^{19}	16	16	10^{15}	0	2.07×10^{14}
CuI	170	3.1	2.1	6.5	2.8×10^{19}	1×10^{19}	100	43.9	10^{18}	0	10^{15}

3 结果与讨论

3.1 标准器件的性能

利用表 1 所列参数, 在忽略 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 和 $\text{CsPbI}_3/\text{SnO}_2$ 两个界面缺陷对器件的影响情况下, 仿真得到的器件电流-电压 (J - V) 曲线和单色光光电转化效率 (IPCE) 曲线如图 S1(a) 和 S1(b) 所示。器件的开路电压 (V_{oc})、短路电流 (J_{sc})、填充因子 (FF) 和 PCE 分别达到 1.11 V 、 $16.76 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 81.66% 和 15.18% 。器件 PCE 高于文献报道的采用 CuI 作为空穴传输层的 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池^[35], 但是与 Lin 等采用相同结构仿真得到的结果相当^[21], 表明仿真结果具有较高可信度。同时可以发现, 该器件 PCE 与目前采用 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层的器件还有差距^[13-14], 其主要原因可能是 Spiro-OMeTAD 与 CsPbI_3 间具有更好的能级匹配, 有利于光生空穴的收集。

3.2 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 界面缺陷密度对器件性能的影响

为了研究界面缺陷密度对器件性能的影响, 在仿真中考察了 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 和 $\text{CsPbI}_3/\text{SnO}_2$ 两个界面的情况。界面的缺陷类型设置为中性的 Single 分布, 电子和空穴的捕获截面积为 10^{-18} cm^2 。首先, 固定 $\text{CsPbI}_3/\text{SnO}_2$ 界面和 CsPbI_3 层缺陷密度分别为 10^{13} cm^{-3} 和 $2.07 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ^[21], 研究 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 界面缺陷密度对器件性能的影响。图 2 为仿真得到的器件 J - V 曲线, 相关器件性能参数如表 S1 和图 S2 所示。可以看出, 当 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 界面缺陷密

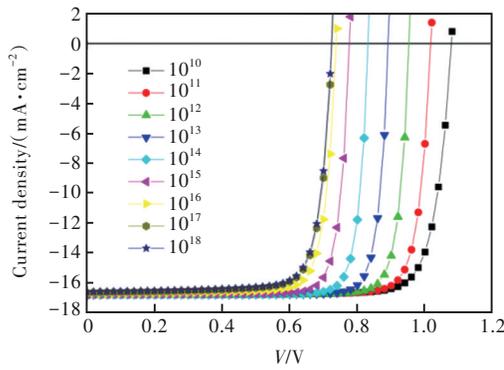
度为 10^{10} cm^{-3} 时, 器件的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 和 PCE 分别为 1.08 V 、 $16.76 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 83.24% 和 15.04% 。随着 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 界面缺陷密度从 10^{10} cm^{-3} 增加到 10^{18} cm^{-3} , 器件的 V_{oc} 和 FF 明显下降, 而 J_{sc} 变化不大, 因此器件的 PCE 相应地从 15.04% 下降到 9.70% 。表明 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 界面缺陷密度对器件性能有较大影响。

图 S3 为不同 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 界面缺陷密度器件的界面复合电流曲线。从图中可以看出, 随着 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 界面缺陷密度增大, 器件的界面复合电流增大。在零偏压下, 当 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 界面缺陷密度从 10^{10} cm^{-3} 增加到 10^{18} cm^{-3} 时, 器件的界面复合电流从 $4.35 \times 10^{-5} \text{ mA}/\text{cm}^2$ 增大到 $0.19 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。虽然界面复合电流增大了约 4 个数量级, 但是其绝对值与器件 J_{sc} 相比存在数量级的差距。因此, 虽然 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 界面处的载流子复合增大, 器件的 J_{sc} 变化并不明显。图 S4 为不同 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 界面缺陷密度器件的 IPCE 曲线。所有器件的 IPCE 曲线几乎完全重合, 这是由于器件在不同界面缺陷密度下的 J_{sc} 相差不大, 如图 2 所示。

对于钙钛矿太阳能电池, 器件的 V_{oc} 由下式决定:

$$V_{oc} = \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \frac{k_B T}{q}, \quad (4)$$

其中, J_0 为反向饱和暗电流, $k_B T/q$ 为热电压。由公式 (4) 可知, 器件的 V_{oc} 与器件的 J_0 相关。图 S5 给出了不同 $\text{CuI}/\text{CsPbI}_3$ 界面缺陷密度时器件暗电流曲线, 相应的 J_0 (电压为 -1 V 时器件的暗电流)

图2 不同CuI/CsPbI₃界面缺陷密度时器件的*J*-*V*曲线Fig. 2 *J*-*V* curves of the devices with different trap density at the CuI/CsPbI₃ interface

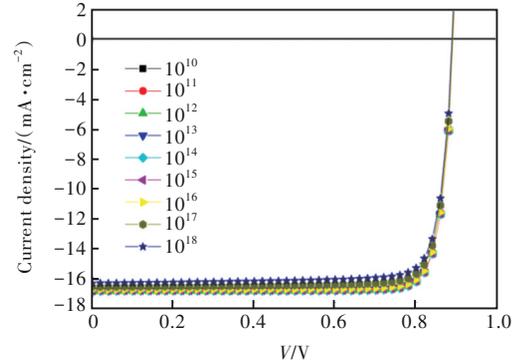
列于表S2中。可以看出,当CuI/CsPbI₃界面缺陷密度从 10^{10} cm^{-3} 增加到 10^{14} cm^{-3} ,器件的 J_0 仅略微增大;而当缺陷密度从 10^{14} cm^{-3} 增加到 10^{18} cm^{-3} 时,器件的 J_0 快速增大。这是由于缺陷密度增大,器件中载流子复合的几率也增大, J_0 也相应增大。同时,器件 J_{sc} 随缺陷密度增大略微减小,从而导致器件的 V_{oc} 随缺陷密度增大逐渐减小。另外,从图S3也可以看出,当电压大于0.6 V时,器件的复合电流显著增大,从而减小了器件的光电流和 V_{oc} 。器件中载流子复合的几率增大也使FF减小,导致器件的PCE随缺陷密度增大逐渐减小。

3.3 CsPbI₃/SnO₂界面缺陷密度对器件性能的影响

固定CuI/CsPbI₃界面和CsPbI₃层缺陷密度分别为 10^{13} cm^{-3} 和 $2.07 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,研究CsPbI₃/SnO₂界面缺陷密度对器件性能的影响。图3为仿真得到的器件*J*-*V*曲线,相关器件性能参数如表S3和图S6所示。可以看出,即使CsPbI₃/SnO₂界面缺陷密度从 10^{10} cm^{-3} 增加到 10^{18} cm^{-3} ,器件的所有性能参数均变化不大,PCE仅从12.91%下降到12.20%。有意思的是,器件的 V_{oc} 不随CsPbI₃/SnO₂界面缺陷密度的变化而变化。相关结果与CuI/CsPbI₃界面缺陷密度对器件性能的影响规律不同,表明CsPbI₃/SnO₂界面缺陷对器件性能的影响不如CuI/CsPbI₃界面缺陷大。同时,由于器件的 J_{sc} 变化不大,器件的IPCE曲线也没有明显区别,如图S7所示。

图S8给出了不同CsPbI₃/SnO₂界面缺陷密度时仿真得到的器件暗电流曲线。可以看出,不同缺陷密度下器件的暗电流曲线几乎完全一样。结合不同缺陷密度下器件具有几乎一样的 J_{sc} ,从公式(4)可以推测,器件应表现出相同的 V_{oc} 。这个结论与仿真结果一致。

进一步研究不同CsPbI₃/SnO₂界面缺陷密度器件的界面复合电流曲线(图S9)可以发现,低电压下,器件的界面复合电流具有较大差别,但其绝对值均较小。因此,随着缺陷密度增大,器件 J_{sc} 仅小幅度减小。在高电压下,器件的界面复合电流几乎一样。因此,不同缺陷密度器件具有相同的 V_{oc} 。

图3 不同CsPbI₃/SnO₂界面缺陷密度器件的*J*-*V*曲线Fig. 3 *J*-*V* curves of the devices with different trap concentration at the CsPbI₃/SnO₂ interface

3.4 CsPbI₃缺陷密度对器件性能的影响

同时固定CuI/CsPbI₃和CsPbI₃/SnO₂界面缺陷密度为 10^{13} cm^{-3} ,研究CsPbI₃缺陷密度对器件性能的影响。图4(a)为仿真得到的器件*J*-*V*曲线,相关器件性能参数如表2和图S10所示。可以看出,当CsPbI₃缺陷密度小于 10^{14} cm^{-3} 时,器件的性能几乎不受CsPbI₃缺陷密度影响。当CsPbI₃层缺陷密度大于 10^{15} cm^{-3} 时,器件的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF均明显下降,器件的PCE从12.55%快速下降到1.05%。表明CsPbI₃缺陷密度对器件性能有较大影响,尤其是当缺陷密度较高时。图4(b)为器件的IPCE曲线。当CsPbI₃缺陷密度为 10^{16} cm^{-3} 时,器件的PCE只有9.89%,但其 J_{sc} 仍可保持为 16.53 mA/cm^2 ,因此最高单色光转化效率仍可接近100%。这是由于CsPbI₃缺陷密度较小时,低电压下器件的载流子复合几率也较小。当CsPbI₃缺陷密度达到 10^{18} cm^{-3} 时,器件的最高单色光转化效率只有约40%,表明此时器件中产生的一大部分载流子在器件内部发生了复合。

图S11给出了不同CsPbI₃缺陷密度时仿真得到的器件暗电流曲线,相应的 J_0 列于表S3中。可以看出,随着缺陷密度增大,器件的暗电流也增大。这是由于缺陷密度增大,器件中的光生载流子复合几率也增加。从公式(4)可以推测,器件的

V_{oc} 将逐渐减小。该结论与仿真得到的 V_{oc} 变化趋势一致。

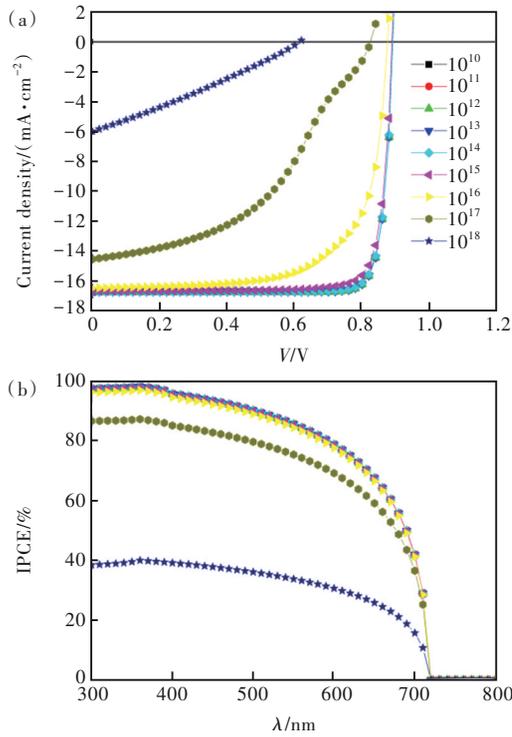


图 4 不同 CsPbI₃ 缺陷密度器件的 J - V 曲线(a)和 IPCE 曲线(b)

Fig. 4 J - V curves (a) and IPCE spectra (b) of the devices with different trap concentration of CsPbI₃

表 2 不同 CsPbI₃ 缺陷密度器件的性能参数

Tab. 2 Performance of the devices with different trap density of CsPbI₃

Defect density/ cm ⁻³	V_{oc} / V	J_{sc} / (mA · cm ⁻²)	FF/ %	PCE/ %
10 ¹⁰	0.89	16.77	86.98	13.01
10 ¹¹	0.89	16.77	86.98	13.01
10 ¹²	0.89	16.77	86.98	13.01
10 ¹³	0.89	16.77	86.95	13.01
10 ¹⁴	0.89	16.76	86.69	12.96
10 ¹⁵	0.89	16.74	84.23	12.55
10 ¹⁶	0.88	16.53	68.34	9.89
10 ¹⁷	0.83	14.59	44.84	5.40
10 ¹⁸	0.61	6.00	28.42	1.05

3.5 器件性能优化

前文的仿真结果表明,全无机钙钛矿太阳能电池中 CsPbI₃ 层和界面处的缺陷密度均对器件的性能有影响。为了获得更高的 PCE, 要求器件的缺陷密度保持较低水平。在前文仿真中, CsPbI₃

的厚度设置为 350 nm, N_A 设置为 10¹⁵ cm⁻³。文献报道, 增加光活性层的厚度和 N_A 可以进一步提高器件的性能^[21,36]。当 CuI/CsPbI₃ 界面、CsPbI₃/SnO₂ 界面以及 CsPbI₃ 缺陷密度均设置为 10¹² cm⁻³, N_A 设置为 10¹⁹ cm⁻³ 时, 不同厚度 CsPbI₃ 器件的 J - V 曲线和 IPCE 曲线如图 5 所示。表 3 和图 S12 给出了器件的性能参数。随着 CsPbI₃ 厚度的增加, 器件的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 和 PCE 均逐渐增大。当 CsPbI₃ 厚度超过 1 600 nm 时, 器件的 PCE 提高幅度减小; 继续增加 CsPbI₃ 厚度, 器件的 PCE 可以继续缓慢增加。CsPbI₃ 厚度增加使器件的反向饱和电流减小, 从而使 V_{oc} 提高。同时, CsPbI₃ 厚度增加使器件的光吸收能力提高, 尤其是长波区域的光吸收增强, 如图 5(b) 中的 IPCE 曲线所示。当 CsPbI₃ 厚度超过 1 400 nm 时, 器件的 PCE 可以高于 20%。这个效率与已报道的基于有机空穴传输层的无机钙钛矿太阳能电池相当^[13-14]。表明通过优化器件结构, 全无机钙钛矿太阳能电池同样可获得高的 PCE。值得注意的是, 实验中优化器件的钙钛矿光活性层的厚度通常为 500~600 nm, 与仿真得到的优化厚度有较大差距。这可能是由于在仿真中未考虑功能层界面以及金属电极的光反射对器件吸收效率的作用。

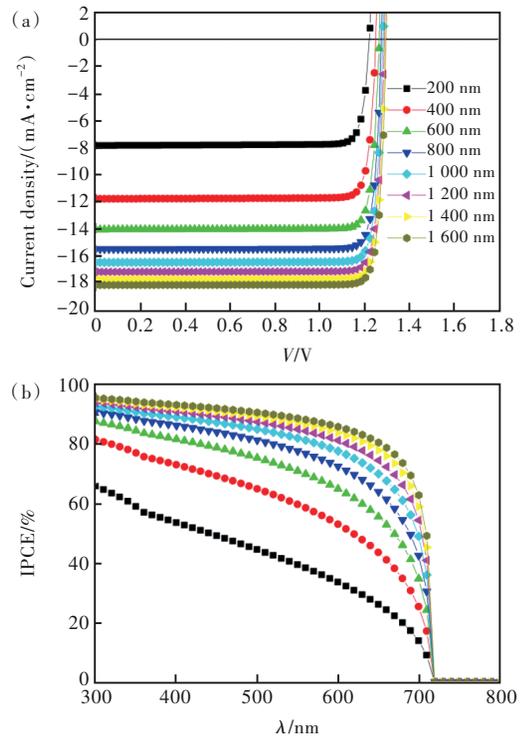


图 5 不同 CsPbI₃ 厚度器件的 J - V 曲线(a)和 IPCE 曲线(b)

Fig. 5 J - V curves (a) and IPCE spectra (b) of the devices with different thickness of CsPbI₃

表 3 不同 CsPbI₃ 厚度器件的性能参数Tab. 3 Performance of the devices with different thickness of CsPbI₃

Thickness/ nm	$V_{oc}/$ V	$J_{sc}/$ (mA·cm ⁻²)	FF/ %	PCE/ %
200	1.22	7.84	88.71	7.57
400	1.25	11.78	89.44	13.13
600	1.26	14.05	89.69	15.89
800	1.27	15.49	89.87	17.69
1 000	1.28	16.47	89.94	18.94
1 200	1.28	17.19	90.02	19.87
1 400	1.29	17.73	90.09	20.58
1 600	1.29	18.15	90.13	21.14

3.6 结果讨论

Huang 等在对钙钛矿太阳能电池 FTO/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/Spiro-OMeTAD/Au 的仿真中发现,FTO/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x界面的缺陷对器件性能的影响比 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/Spiro-OMeTAD 界面大^[37]。他们认为,这是由于辐照光从 FTO 电极侧入射,在 FTO/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x界面处产生的光生载流子数量比 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/Spiro-OMeTAD 界面多。而本研究发现,对于全无机钙钛矿太阳能电池 ITO/SnO₂/CsPbI₃/CuI/Au,由于辐照光从 ITO 侧入射,SnO₂/CsPbI₃界面处产生的光生载流子数量应大于 CsPbI₃/CuI 界面,但 SnO₂/CsPbI₃界面的缺陷对器件性能的影响反而更小。我们认为,界面特性对器件性能的影响不仅跟器件中载流子空

间分布有关,还与器件的结构、载流运输特性等因素有关。虽然本文研究发现钙钛矿下表面(SnO₂/CsPbI₃)的界面特性对器件性能影响较小,但是已报道结果表明,对钙钛矿太阳能电池埋底界面进行适当的修饰,可以有效提高器件的性能^[38-43]。这是由于埋底界面修饰除了降低界面处的缺陷密度,往往伴随着钙钛矿光活性层薄膜质量的改善。因此,钙钛矿太阳能电池埋底界面的修饰同样需要得到关注。

4 结 论

本文利用一维太阳能电池仿真软件 SCAPS 研究了缺陷对全无机钙钛矿太阳能电池 ITO/SnO₂/CsPbI₃/CuI/Au 性能的影响。研究发现,在高缺陷密度下,CuI/CsPbI₃界面和 CsPbI₃光活性层缺陷密度对器件性能有较大影响。相反地,CsPbI₃/SnO₂界面缺陷对器件性能几乎没有影响。通过优化器件的缺陷密度、光活性层的厚度和受主掺杂密度,全无机钙钛矿太阳能电池的光电转化效率可以达到 20% 以上。相关结果表明,通过合理的器件结构设计,全无机钙钛矿太阳能电池有望获得与基于传统有机空穴传输层器件同样的性能。相关研究为全无机钙钛矿太阳能电池性能优化提供了参考。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230196>.

参 考 文 献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] ZHAO Y, MA F, QU Z H, *et al.* Inactive (PbI₂)₂RbCl stabilizes perovskite films for efficient solar cells [J]. *Science*, 2022, 377(6605): 531-534.
- [3] YOO J J, SEO G, CHUA M R, *et al.* Efficient perovskite solar cells *via* improved carrier management [J]. *Nature*, 2021, 590(7847): 587-593.
- [4] JEONG J, KIM M, SEO J, *et al.* Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2021, 592(7854): 381-385.
- [5] LI Z, LI B, WU X, *et al.* Organometallic-functionalized interfaces for highly efficient inverted perovskite solar cells [J]. *Science*, 2022, 376(6591): 416-420.
- [6] MIN H, LEE D Y, KIM J, *et al.* Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes [J]. *Nature*, 2021, 598(7881): 444-450.
- [7] JIANG Q, TONG J H, XIAN Y M, *et al.* Surface reaction for efficient and stable inverted perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2022, 611(7935): 278-283.

- [8] NREL. Interactive best research-cell efficiency chart [EB/OL]. [2023-08-15]. <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>.
- [9] WANG R, MUJAHID M, DUAN Y, *et al.* A review of perovskites solar cell stability [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(47): 1808843.
- [10] NAZIR G, LEE S Y, LEE J H, *et al.* Stabilization of perovskite solar cells: recent developments and future perspectives [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(50): 2204380.
- [11] 刘鲲鹏, 刘德焯, 刘凤敏. 全无机钙钛矿太阳能电池湿度稳定性和光热稳定性研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(4): 486-503.
LIU K P, LIU D Y, LIU F M. Research progress in humidity stability and light-thermal stability of all-inorganic perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(4): 486-503. (in Chinese)
- [12] EPERON G E, PATERNÒ G M, SUTTON R J, *et al.* Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(39): 19688-19695.
- [13] TAN S, TAN C Y, CUI Y Q, *et al.* Constructing an interfacial gradient heterostructure enables efficient CsPbI₃ perovskite solar cells and printed minimodules [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(28): 2301879.
- [14] MALI S S, PATIL J V, SHAO J Y, *et al.* Phase-heterojunction all-inorganic perovskite solar cells surpassing 21.5% efficiency [J]. *Nat. Energy*, 2023, 8(9): 989-1001.
- [15] HAWASH Z, ONO L K, RAGA S R, *et al.* Air-exposure induced dopant redistribution and energy level shifts in spin-coated spiro-meOTAD films [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(2): 562-569.
- [16] LIU X, ZHENG B L, SHI L, *et al.* Perovskite solar cells based on spiro-OMeTAD stabilized with an alkylthiol additive [J]. *Nat. Photonics*, 2023, 17(1): 96-105.
- [17] PENG Y, YAACOBI-GROSS N, PERUMAL A K, *et al.* Efficient organic solar cells using copper(I) iodide (CuI) hole transport layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106(24): 243302.
- [18] CHRISTIANS J A, FUNG R C M, KAMAT P V. An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. Improved hole conductivity with copper iodide [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(2): 758-764.
- [19] ZHANG J X, ZHANG G Z, SU P Y, *et al.* 1D choline-PbI₃-based heterostructure boosts efficiency and stability of CsPbI₃ perovskite solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(25): e202303486.
- [20] CHEN W T, ZHANG S S, LIU Z H, *et al.* A tailored nickel oxide hole-transporting layer to improve the long-term thermal stability of inorganic perovskite solar cells [J]. *Sol. RRL*, 2019, 3(11): 1900346.
- [21] LIN L Y, JIANG L Q, LI P, *et al.* Simulated development and optimized performance of CsPbI₃ based all-inorganic perovskite solar cells [J]. *Sol. Energy*, 2020, 198: 454-460.
- [22] SHEN H, LI X K, ZHANG X, *et al.* Constructing gradient structure to increase efficiency for carbon-based hole transport layer free all-inorganic perovskite solar cells using SCAPS-1D [J]. *Sol. Energy*, 2023, 253: 240-249.
- [23] BANSAL N K, PORWAL S, DIXIT H, *et al.* A theoretical study to investigate the impact of bilayer interfacial modification in perovskite solar cell [J]. *Energy Technol.*, 2023, 11(4): 2201395.
- [24] ISLAM M A, AKHTARUZZAMAN M, MOTTAKIN M, *et al.* Potential-induced performance degradation (PID) applied on a perovskite solar cell: exploring its effect on cell performance through numerical simulation [J]. *J. Electron. Mater.*, 2023, 52(5): 3205-3218.
- [25] QIN Z W, ZHOU H, LI S T, *et al.* CsPbI₃ based all-inorganic perovskite solar cells: further performance enhancement of the electron transport layer-free structure from device simulation [J]. *Adv. Theory Simul.*, 2023, 6(8): 2200805.
- [26] HUANG Y, YIN W J, HE Y. Intrinsic point defects in inorganic cesium lead iodide perovskite CsPbI₃ [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(2): 1345-1350.
- [27] BURGELMAN M, NOLLET P, DEGRAVE S. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 361-362: 527-532.
- [28] DENG Q R, LI Y Q, CHEN L A, *et al.* The effects of electron and hole transport layer with the electrode work function on perovskite solar cells [J]. *Mod. Phys. Lett. B*, 2016, 30(27): 1650341.
- [29] AZRI F, MEFTAH A, SENGOUGA N, *et al.* Electron and hole transport layers optimization by numerical simulation of a perovskite solar cell [J]. *Sol. Energy*, 2019, 181: 372-378.
- [30] DASTIDAR S, LI S M, SMOLIN S Y, *et al.* Slow electron-hole recombination in lead iodide perovskites does not require

- a molecular dipole [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(10): 2239-2244.
- [31] WANG P Y, ZHANG X W, ZHOU Y Q, *et al.* Solvent-controlled growth of inorganic perovskite films in dry environment for efficient and stable solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 2225.
- [32] HUTTER E M, SAVENIJE T J. Thermally activated second-order recombination hints toward indirect recombination in fully inorganic CsPbI₃ perovskites [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(9): 2068-2069.
- [33] HOSSAIN M I, ALHARBI F H, TABEL N. Copper oxide as inorganic hole transport material for lead halide perovskite based solar cells [J]. *Sol. Energy*, 2015, 120: 370-380.
- [34] KANOUN A A, KANOUN M B, MERAD A E, *et al.* Toward development of high-performance perovskite solar cells based on CH₃NH₃GeI₃ using computational approach [J]. *Sol. Energy*, 2019, 182: 237-244.
- [35] HU Y Q, BAI F, LIU X B, *et al.* Bismuth incorporation stabilized α -CsPbI₃ for fully inorganic perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(10): 2219-2227.
- [36] TAN K, LIN P, WANG G, *et al.* Controllable design of solid-state perovskite solar cells by SCAPS device simulation [J]. *Solid-State Electron.*, 2016, 126: 75-80.
- [37] HUANG L K, SUN X X, LI C, *et al.* Electron transport layer-free planar perovskite solar cells: further performance enhancement perspective from device simulation [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2016, 157: 1038-1047.
- [38] 张康杰, 闫伟博, 辛颖. 苯乙胺钝化钙钛矿埋底界面提高太阳能电池性能 [J]. *发光学报*, 2023, 44(9): 1636-1643.
- ZHANG K J, YAN W B, XIN H. Passivation of perovskite buried-interface using phenethylamine for enhanced solar cell performance [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(9): 1636-1643. (in Chinese)
- [39] 邹宇, 李昭, 陈衡慧, 等. NaTFSI界面修饰对平面TiO₂基钙钛矿太阳能电池的影响 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 682-690.
- ZOU Y, LI Z, CHEN H H, *et al.* Effect of interfacial modification for TiO₂-based planar perovskite solar cells using NaTFSI [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 682-690. (in Chinese)
- [40] GAO Z W, WANG Y, CHOY W C H. Buried interface modification in perovskite solar cells: a materials perspective [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12(20): 2104030.
- [41] ZHANG C C, YUAN S, LOU Y H, *et al.* Perovskite films with reduced interfacial strains *via* a molecular-level flexible interlayer for photovoltaic application [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(38): 2001479.
- [42] CHEN B, CHEN H, HOU Y, *et al.* Passivation of the buried interface *via* preferential crystallization of 2D perovskite on metal oxide transport layers [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(41): 2103394.
- [43] ZHENG Z H, LI F M, GONG J, *et al.* Pre-buried additive for cross-layer modification in flexible perovskite solar cells with efficiency exceeding 22% [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(21): 2109879.



姚广平(1989-),男,福建泉州人,硕士,实验师,2016年于福建师范大学获得硕士学位,主要从事有机光电材料与器件、电子技术的研究。
E-mail: 375130413@qq.com



苏子生(1981-),男,福建闽清人,博士,教授,2009年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事有机光电材料与器件的研究。
E-mail: suzs@qztc.edu.cn