

反式卤素钙钛矿太阳能电池光伏性能的理论研究*

张翱¹⁾ 张春秀¹⁾ 陈云琳^{2)†} 张春梅¹⁾ 孟涛¹⁾

1) (北京印刷学院基础部, 北京 102600)

2) (北京交通大学理学院, 微纳材料及应用研究所, 北京 100044)

(2020年1月13日收到; 2020年2月6日收到修改稿)

正式 MAPbI₃ (MA = CH₃NH₃⁺) 太阳能电池存在明显的电滞效应现象, 这严重影响其光伏性能, 而反式结构的电池能有效压低电滞效应. 使用 AMPS-1D 程序对反式 MAPbI₃ 太阳能电池进行系统理论模拟和优化, 分别用 Cu₂O, CuSCN, NiO_x 作为空穴传输材料, 用 PC₆₁BM, TiO₂, ZnO 作为电子传输材料. 数值模拟反式电池光伏性能随 MAPbI₃ 材料厚度变化的情况, 结果显示 ITO/NiO_x/MAPbI₃/ZnO(或 TiO₂)/Al 太阳能电池的光伏性能最好. ITO 的功函数从 4.6 eV 增加到 5.0 eV 能显著地提高 Cu₂O—基和 CuSCN—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能, 但对 NiO_x—基电池光伏性能的提升却很小. 实验上 ITO 功函数更合理范围为 4.6—4.8 eV, 当 ITO 功函数达到 4.8 eV 时 NiO_x—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池达到最高效率 29.588%. 空穴传输材料中空穴迁移率增加能极大地提高反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能, 而增加电子传输材料 TiO₂ 中电子迁移率几乎不能提高电池的性能. 这些模拟结果将有助于实验上设计更高性能的反式 MAPbI₃ 太阳能电池.

关键词: 反式结构, 卤素钙钛矿太阳能电池, 光伏性能, 数值模拟**PACS:** 88.40.H-, 88.40.lj, 88.30.gg**DOI:** 10.7498/aps.69.20200089

1 引言

有机-无机金属卤化物钙钛矿, 如 MAPbX₃ (MA = CH₃NH₃⁺; X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) 和 MAPbI_{3-x}Cl_x 具有优良的光电特性, 被广泛作为太阳能电池的光吸收层^[1-3]. 这类钙钛矿太阳能电池的光电转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 迅速从 2009 年的 3.8% 增加到 2018 年的 23.3%^[4,5]. 尽管这类太阳能电池的光伏性能提升十分迅速, 但这类电池的正式结构却存在明显的电滞效应现象, 严重影响了电池光伏性能的可信度^[6-8], 这类电池的反式结构却能有效压低电滞效应^[9-12]. 反式结构有机-无机金属卤化物钙钛矿太阳能电池由于其简单的工艺、低成本、压低电滞效应的优点, 极大地吸引了人们的注意^[9,13].

2013 年报道了第一种反式结构有机-无机金属卤化物钙钛矿太阳能电池 ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/fullerene/BCP/Al^[10]. 此后人们通过大量的实验研究, 如对传输材料和电极材料的选择和优化、以及界面优化等, 使得反式结构钙钛矿太阳能电池的光伏性能得到了很大提高. 有机的 PEDOT:PSS 作为空穴传输材料 (hole transport material, HTM) 能提高电池效率, 然而它的稳定性问题目前还没解决. 无机的 NiO_x, CuSCN, Cu₂O 稳定性好、制备简单, 它们作为 HTM 受到人们极大地关注. 反式 MAPbI₃ 太阳能电池使用 NiO_x 作为 HTM, PCE 达到了 11.6%^[14]. 随后使用锂掺杂的 NiO_x 作为 HTM 使得反式结构钙钛矿太阳能电池的 PCE 进一步提升到 18.3%^[15]. 实验上报道了使用 PTAA 作为 HTM 和 PC₆₁BM 作为 ETM 的反式 MAPbI₃ 太阳能电池的 PCE 达到了

* 国家自然科学基金 (批准号: 61875235, 11605012) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ylchen@bjtu.edu.cn

19.4%^[16-18]. 北京大学朱瑞实验组^[19]报道用 PC₆₁BM 作为 ETM 的反式钙钛矿太阳能电池的 PCE 接近了 21%, 开路电压 (open-circuit voltage, V_{OC}) 达到 1.21 V, 这样的光伏性能已经十分接近正式结构的钙钛矿太阳能电池. 无机的 TiO₂ 和 ZnO 具有适合的物理性能和良好的化学稳定性, 被广泛使用在正式结构钙钛矿太阳能电池中, 却很少被使用在反式结构中. 至今, 关于理论研究反式结构钙钛矿太阳能电池光伏性能的报道很少.

本文基于已有的实验参数和 AMPS-1D 程序, 在理论上系统地研究 ETM, HTM, ITO 功函数、传输材料中载流子迁移率对反式 MAPbI₃ 太阳能电池光伏性能的影响, 为优化设计出高性能的反式结构钙钛矿太阳能电池提供理论指导.

2 工作原理和理论计算原理

反式、正式 MAPbI₃ 太阳能电池主要的区别在于入射太阳光的方向, 它们的结构分别是 p-i-n 和 n-i-p, 因此形成的光伏电压和电流方向正好相反, 这两种结构的工作原理分别如图 1(a) 和图 1(b) 所示. 使用基于泊松方程、电子和空穴连续方程的 AMPS-1D 程序^[20]对反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能进行理论模拟计算. 模拟计算使用的材料参数主要来源实验数据, 如表 1 和表 2 所示. 在 380 nm 和 900 nm 范围之间的 MAPbI₃ 光吸收系

数来源于文献^[21]的实验数据. ITO 和 Al 分别作为反式 MAPbI₃ 太阳能电池的前电极和后电极.

3 计算方法与结果

3.1 反式 MAPbI₃ 太阳能电池中 HTM 和 ETM 对光伏性能的影响

为提高反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能, 引入适合的 HTM 匹配 MAPbI₃ 材料的电子亲和能和阴极 ITO 功函数尤为重要, 这有利于在空穴收集界面提高光伏的输出. 同样 ETM 的选择也是至关重要的, ETM 应该具有传输电子和阻挡空穴的能力. 为了通过传输材料来优化反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能, 我们分别选择 Cu₂O, CuSCN, NiO_x 作为 HTM, 选择 PC₆₁BM, TiO₂, ZnO 作为 ETM. 数值模拟了 9 种类型反式 MAPbI₃ 太阳能电池的 PCE 随 MAPbI₃ 材料厚度变化的关系, 如图 2 所示. 数值模拟结果显示了在这些设计的太阳能电池结构中, NiO_x-基反式 MAPbI₃ 太阳能电池的 PCE 是最高的, 其中 ITO/NiO_x/MAPbI₃/TiO₂/Al 结构太阳能电池性能最好, 当 MAPbI₃ 的厚度达到 130 nm 时 PCE 可以达到 27.757% (饱和电流密度 $J_{SC} = 27.279 \text{ mA/cm}^2$; $V_{OC} = 1.253 \text{ V}$; 填充因子 $FF = 0.812$), 而 ITO/NiO_x/MAPbI₃/ZnO/Al 结构太阳能电池性能与其相当. 这些模拟结果说明了 NiO_x 作为 HTM 能有效提高反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能, 是一种性能优良的 HTM, CuSCN 和 Cu₂O 作为 HTM 的性能却不是理想, 尤其 Cu₂O 严重影响了电池的性能. ZnO 和 TiO₂ 作为 ETM 的反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能几乎是一样的, PC₆₁BM 作为 ETM 要逊色前两种电子传输材料. 对传输材料优化研究发现, 选择 HTM 价带顶值要低于 MAPbI₃ 价带顶值, 这有利于抽取空穴载流子, 提高 HTM 的空穴迁移率能极大提高电池的光伏性能; 选择 ETM 电子亲和能要尽量高于 MAPbI₃ 电子亲和能, 这有利于电子载流子的抽取, 而 ETM 中电子迁移率对电池性能影响不大.

3.2 ITO 功函数对反式 MAPbI₃ 太阳能电池光伏性能的影响

在反式 MAPbI₃ 太阳能电池中, 阴极 ITO 的功函数的大小对电池光伏性能起到了重要的作用.

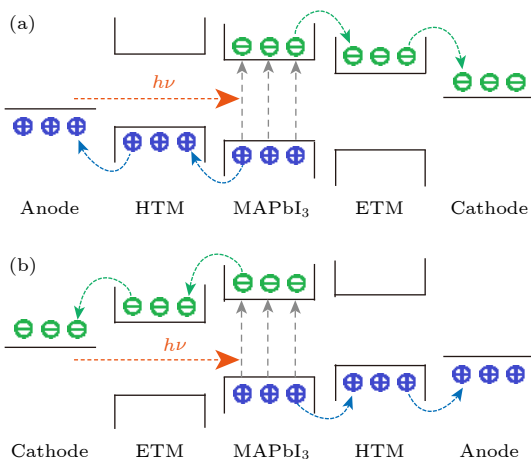


图 1 (a) 反式结构和 (b) 正式结构平面异质结 MAPbI₃ 太阳能电池的工作原理示意图

Fig. 1. Schematic diagram of working principle in (a) inverted and (b) regular planar heterojunction MAPbI₃ solar cells.

表 1 AMPS-1D 采用的 MAPbI₃ 和 ETM 参数
 Table 1. AMPS-1D parameters set for MAPbI₃ and ETM.

Parameters	MAPbI ₃	ZnO	TiO ₂	PC ₆₁ BM
Dielectric constant	23.3 ^[22]	8.12 ^[25]	100 ^[30]	3.9 ^[18]
Band gap/eV	1.51 ^[23]	3.40 ^[26]	3.2 ^[31]	1.9 ^[9]
Electron affinity/eV	3.93 ^[23]	4.19 ^[27]	4.0 ^[31]	3.9 ^[9]
Thickness/nm	40-400	90	90	90
Electron and hole mobility/cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	50, 50 ^[24]	150, 0.0001 ^[28]	0.006, 0.006 ^[30]	0.0005, 0.0001 ^[18]
Acceptor concentration/cm ⁻³	(2.14 × 10 ¹⁷) ^[23]	0	0	0
Donor concentration/cm ⁻³	0	(5 × 10 ¹⁹) ^[29]	(5 × 10 ¹⁹) ^[30]	5 × 10 ¹⁹
Effective conduction band density/cm ⁻³	1.66 × 10 ¹⁹	4.49 × 10 ¹⁸	1.0 × 10 ²¹	2.5 × 10 ²⁰
Effective valence band density/cm ⁻³	5.41 × 10 ¹⁸	5.39 × 10 ¹⁸	2.0 × 10 ²⁰	2.5 × 10 ²⁰

 表 2 AMPS-1D 采用的 HTM 参数
 Table 2. AMPS-1D parameters set for HTM.

Parameters	CuSCN	NiO _x	Cu ₂ O
Dielectric constant	10 ^[32]	11.9 ^[36]	8.8 ^[40]
Band gap/eV	3.4 ^[33]	3.7 ^[37]	2.17 ^[41]
Electron affinity/eV	1.9 ^[33]	1.5 ^[38]	3.3 ^[42]
Thickness/nm	200	200	200
Electron and hole mobility/cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	0.0001, 0.01—0.10 ^[34]	0.0001, 120 ^[39]	0.0001, 10 ^[43]
Acceptor concentration/cm ⁻³	(5 × 10 ¹⁸) ^[35]	(2.66 × 10 ¹⁷) ^[15]	(5 × 10 ¹⁵) ^[43]
Donor concentration/cm ⁻³	0	0	0
Effective conduction band density/cm ⁻³	1.79 × 10 ¹⁹	2.5 × 10 ¹⁹	2.5 × 10 ¹⁹
Effective valence band density/cm ⁻³	2.51 × 10 ¹⁹	2.5 × 10 ¹⁹	2.5 × 10 ¹⁹

文献 [44,45] 报道通过实验方法能调整 ITO 功函数的变化范围为 4.6—5.0 eV. 数值模拟计算了 9 种反式 MAPbI₃ 太阳能电池的 PCE 和 FF 随着 ITO 功函数变化的函数, 如图 3 所示. 图 3(a) 显示当 ITO 功函数从 4.6 eV 增加到 5.0 eV 时, 3 种结构 ITO/Cu₂O/MAPbI₃/ETM (PC₆₁BM, TiO₂, ZnO)/Al 太阳能电池的 PCE (FF) 分别从 18.372% (0.554) 增到 27.766% (0.837), 19.102% (0.577) 到 28.516% (0.861), 19.092% (0.576) 到 28.507% (0.860). 数值模拟结果也说明了提高 ITO 功函数能显著地提升 Cu₂O—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能, PCE 的提升超过了 9%. 图 3(b) 显示当 ITO 功函数从 4.6 eV 增加到 4.9 eV 时, 3 种结构 ITO/CuSCN/MAPbI₃/ETM (PC₆₁BM, TiO₂, ZnO)/Al 太阳能电池的性能迅速提升, PCE 的提升达到了 7%, 这略逊色 Cu₂O—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池的提升, 再进一步增加 ITO 功函数, CuSCN—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能几乎就不再增加了. 图 3(c)

显示当 ITO 功函数从 4.6 eV 增到 5.0 eV 时, 3 种结构 ITO/NiO_x/MAPbI₃/ETM (PC₆₁BM, TiO₂, ZnO)/Al 太阳能电池性能提升都很小, PCE 的提升大约是 1%, 当 ITO 功函数增到 4.8 eV 时, PCE 值就达到了饱和, 最大的 PCE 分别是 28.700%, 29.488%, 29.481%. 从上面的模拟计算结果可以看出, 反式 MAPbI₃ 太阳能电池使用 TiO₂ 和 ZnO 作为 ETM 的光伏性能几乎是一样的, 都是性能优良的 ETM, 比较而言 PC₆₁BM 的性能更差一些. 尽管提高 ITO 功函数对 NiO_x—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能提升很小, 但其性能仍旧是最好的.

在保持其他条件不变的情况下, ITO 功函数从 4.6 eV 增加到 5.0 eV 能极大地提高 Cu₂O—基和 CuSCN—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能. 有实验分析指出 ITO 功函数范围在 4.6—5.0 eV 之间, 是由于在测量过程引入了大量的反常 [44,46]. 近来 Nehate 等 [47] 通过更为可靠的实验室方法, 测量得到更加合理的 ITO 功函数范围为 4.6—4.8 eV.

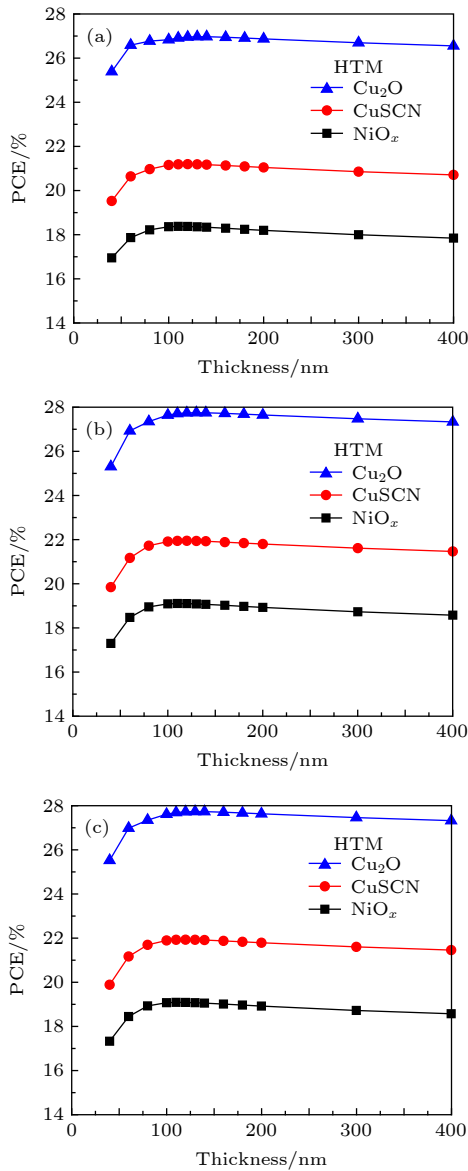


图2 模拟反式钙钛矿太阳能电池 (a) ITO/HTM/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al, (b) ITO/HTM/MAPbI₃/TiO₂/Al, (c) ITO/HTM/MAPbI₃/ZnO/Al 的 PCE 随 MAPbI₃ 厚度的变化, 前、后电极的功函数分别是 4.6 eV (ITO) 和 4.3 eV (Al)

Fig. 2. The PCE of inverted perovskite solar cells for (a) ITO/HTM/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al, (b) ITO/HTM/MAPbI₃/TiO₂/Al, and (c) ITO/HTM/MAPbI₃/ZnO/Al simulated with the MAPbI₃ thickness. Front and back contact work function: 4.6 eV (ITO) and 4.3 eV (Al), respectively.

基于这些实验数据, Cu₂O—基和 CuSCN—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池的最大 PCE 分别达到 24.177% 和 27.075%, 而 NiO_x—基可以达到 29.588%. NiO_x—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池展现如此优良的光伏性能, 主要是因为 NiO_x 具有一个合理的能带结构和高的空穴迁移率. 因此对于反式 MAPbI₃ 太阳能电池来说, NiO_x 是一种性能优良

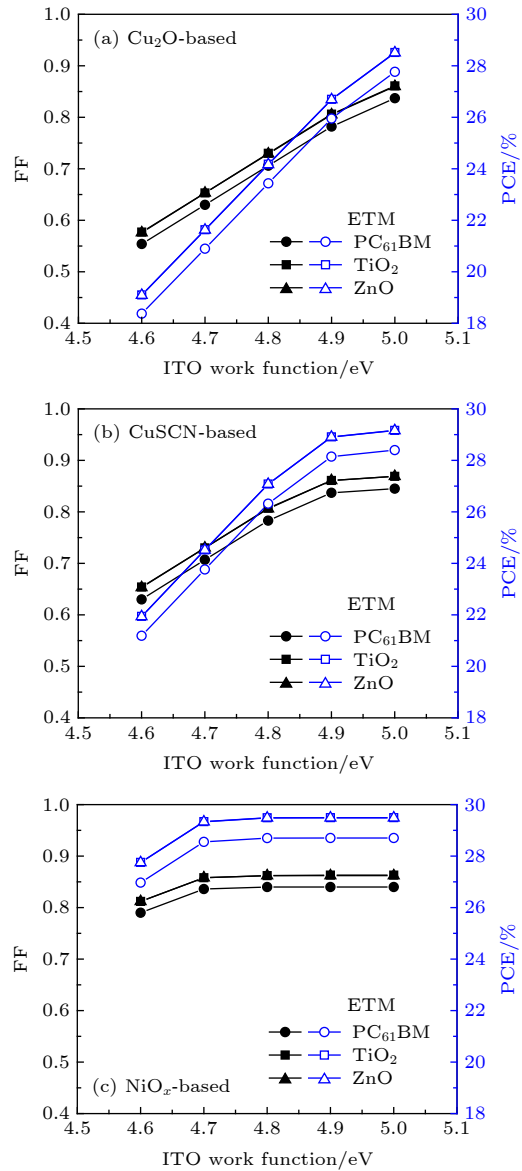


图3 模拟反式钙钛矿太阳能电池 (a) ITO/CuO₂/MAPbI₃/ETM/Al; (b) ITO/CuSCN/MAPbI₃/ETM/Al; (c) ITO/NiO_x/MAPbI₃/ETM/Al 的 PCE 和 FF 随 ITO 功函数的变化, ETM 表示 PC₆₁BM, TiO₂, ZnO

Fig. 3. Simulation for PCE and FF of inverted perovskite solar cells for (a) ITO/CuO₂/MAPbI₃/ETM/Al, (b) ITO/CuSCN/MAPbI₃/ETM/Al, and (c) ITO/NiO_x/MAPbI₃/ETM/Al solar cells as a function of ITO work function, here ETM is PC₆₁BM, TiO₂, or ZnO.

的 HTM. 而通过提高 ITO 功函数到 4.8 eV 就可以使 NiO_x—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能达到最佳.

3.3 传输材料中载流子迁移率对反式 MAPbI₃ 太阳能电池性能的影响

反式 MAPbI₃ 太阳能电池中 HTM 的空穴迁

移率对电池光伏性能的影响如图 4 所示. 图 4(a) 显示了 ITO/CuSCN/MAPbI₃/TiO₂/Al 电池的伏安特性随 CuSCN 中空穴迁移率变化的函数, 说明 CuSCN 中空穴迁移率的增加能显著地提升电池的光伏性能, 当空穴迁移率增加到 10 cm²·V⁻¹·s⁻¹ 时电池的光伏性能就不再提升了. 在实验上测量 CuSCN 的最大空穴迁移率是 0.1 cm²·V⁻¹·s⁻¹[34], 这样得到 ITO/CuSCN/MAPbI₃/TiO₂/Al 电池的性能 PCE = 20.344%, J_{SC} = 26.839 mA/cm², FF = 0.606, V_{OC} = 1.251 V. CuSCN 具有低的空穴迁移率限制了这类电池性能的提升, 而实验上通过提高 CuSCN 的空穴迁移率来提升电池的光伏性能, 这也意味着 CuSCN—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池还有很大的提升空间. 图 4(b) 给出了 ITO/NiO_x/

MAPbI₃/TiO₂/Al 电池的伏安特性随 NiO_x 中空穴迁移率变化的函数, 随着 NiO_x 中空穴迁移率的增加电池的光伏性能迅速提升, 当空穴迁移率增加到 100 cm²·V⁻¹·s⁻¹ 时电池的性能就不再提升了. 实验上已经报道了 NiO_x 的空穴迁移率可以达到 120 cm²·V⁻¹·s⁻¹[39], 这使得 ITO/NiO_x/MAPbI₃/TiO₂/Al 太阳能电池性能可以达到最佳: PCE = 27.716%, J_{SC} = 27.279 mA/cm², FF = 0.811, V_{OC} = 1.253 V. 可见, 在这种反式 MAPbI₃ 太阳能电池中 NiO_x 作为 HTM 的性能要明显优于 CuSCN. 因此通过提高 HTM 中空穴迁移率能显著提升两种反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能. 而模拟计算显示提高 TiO₂ 的电子迁移率却几乎不能提升电池的光伏性能. 这些计算结果为实验上提升反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能提供更重要的指导.

4 结 论

使用 AMPS-1D 程序数值模拟了 9 种类型反式 ITO/HTM(Cu₂O, CuSCN, NiO_x)/MAPbI₃/ETM (PC₆₁BM, TiO₂, ZnO)/Al 太阳能电池. 模拟计算结果显示: 1) 在反式 MAPbI₃ 太阳能电池中, NiO_x 作为 HTM 要优于 CuSCN 和 Cu₂O, TiO₂ 和 ZnO 作为 ETM 性能相似, 而优于 PC₆₁BM 的性能; 2) ITO 功函数从 4.6 eV 增到 5.0 eV 能显著地提升 Cu₂O—基和 CuSCN—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能, NiO_x—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池性能提升较小, 但性能却是最好的; 3) 基于更合理实验报道的 ITO 功函数在 4.6—4.8 eV 范围, NiO_x—基反式 MAPbI₃ 太阳能电池的光伏性能最好, PCE 可以达到 29.588%; 4) 在 ITO/NiO_x/MAPbI₃/TiO₂/Al 和 ITO/CuSCN/MAPbI₃/TiO₂/Al 太阳能电池中, 分别提高 HTM 的空穴迁移率能有效提升电池的光伏性能, 而提高 TiO₂ 的电子迁移率却几乎不能提升电池光伏性能. 实验上报道的 CuSCN 空穴迁移率 0.1 cm²·V⁻¹·s⁻¹ 限制了电池光伏性能的提升, NiO_x 空穴迁移率达 120 cm²·V⁻¹·s⁻¹ 使 ITO/NiO_x/MAPbI₃/TiO₂/Al 电池的光伏性能最佳. 这些结果揭示了 ETM, HTM, ITO 功函数、传输材料中载流子迁移率对反式 MAPbI₃ 太阳能电池光伏性能的影响, 这为实验上设计高性能的反式结构钙钛矿太阳能电池提供重要指导.

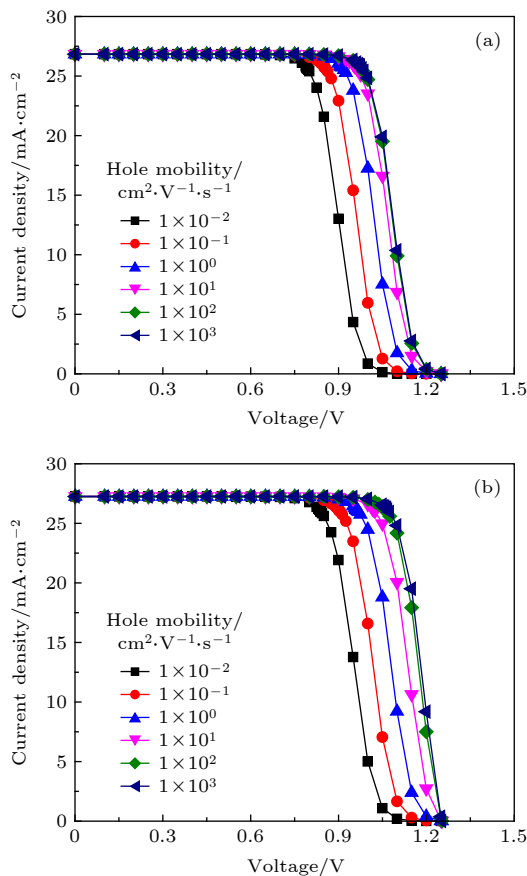


图 4 太阳能电池的伏安特性随 CuSCN 和 NiO_x 中空穴迁移率变化的函数, 前、后电极的功函数分别是: 4.6 eV (ITO) 和 4.3 eV (Al) (a) ITO/CuSCN/MAPbI₃/TiO₂/Al; (b) ITO/NiO_x/MAPbI₃/TiO₂/Al

Fig. 4. *J-V* characteristics of solar cell as a function of hole mobility in CuSCN and NiO_x. Front and back contact work function is 4.6 eV (ITO) and 4.3 eV (Al), respectively: (a) ITO/CuSCN/MAPbI₃/TiO₂/Al; (b) ITO/NiO_x/MAPbI₃/TiO₂/Al.

参考文献

- [1] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [2] Yin W J, Shi T T, Yan Y T 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
- [3] Boix P P, Nonomura K, Mathews N, Mhaisalkar S G 2014 *Mater. Today* **17** 16
- [4] Akihiro K, Kenjiro T, Yasuo S, Tsutomu M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [5] Meng L, You J B, Yang Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 5265
- [6] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [7] Saliba M 2018 *Science* **359** 388
- [8] Yu S, Yan Y, Chen Y, Chábera P, Zheng K, Liang Z 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 2015
- [9] Liu T H, Chen K, Hu Q, Zhu R, Gong Q H 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600457
- [10] Jeng J Y, Chiang Y F, Lee M H, Peng S R, Guo T F, Chen P, Wen T C 2013 *Adv. Mater.* **25** 3727
- [11] Li J W, Dong Q S, Li N, Wang L D 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602922
- [12] Shi J J, Zhang H Y, Xu X, Li D M, Luo Y H, Meng Q B 2016 *Small* **12** 5288
- [13] Kakavelakis G, Maksudov T, Konios D, Paradisanos I, Kioseoglou G, Stratakis E, Kymakis E 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602120
- [14] Wang K C, Shen P S, Li M H, Chen S, Lin M W, Chen P, Guo T F 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 11851
- [15] Chen W, Wu Y Z, Yue Y F, Liu J, Zhang W J, Yang X D, Chen H, Bi E B, Ashraful I, Grätzel M, Han L Y 2015 *Science* **350** 944
- [16] Bi C, Wang Q, Shao Y, Yuan Y, Xiao Z, Huang J 2015 *Nat. Commun.* **6** 8747
- [17] Shao Y C, Yuan Y B, Huang J S 2016 *Nat. Energy* **1** 15001
- [18] Kuang C Y, Tang G, Jiu T G, Yang H, Liu H B, Li B R, Luo W N, Li X G, Zhang W J, Lu F S, Fang J F, Li Y L 2015 *Nano Lett.* **15** 2756
- [19] Luo D Y, Yang W Q, Wang Z P, Sadhanala A, Hu Q, Su R, Shivanna R, Trindade G F, Watts J F, Xu Z J, Liu T H, Chen K, Ye F J, Wu P, Zhao L C, Wu J, Tu Y G, Zhang Y F, Yang X Y, Zhang W, Friend R H, Gong Q H, Snaith H J, Zhu R 2018 *Science* **360** 1442
- [20] Fonash S, Arch J, Cuijff J, et al. *A One-Dimensional Device Simulation Program for the Analysis of Microelectronic and Photonic Structures* <http://www.empnl.psu.edu/amps>[1997-1-1]
- [21] Zhang A, Chen Y L, Yan J 2016 *Ieee J. Quantum Elect.* **52** 1600106
- [22] Onoda-Yamamuro N, Matsuo T, Suga H 1992 *J. Phys. Chem. Solids.* **53** 935
- [23] Laban W A, Etgar L 2013 *Energy. Environ. Sci.* **6** 3249
- [24] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9019
- [25] Rode D L 1975 *Semiconductors and Semimetals* (New York: Academic) pp1-89
- [26] Muth J F, Kolbas R M, Sharma A K, Oktabrsky S, Narayan J 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7884
- [27] Moormann H, Kohl D, Heiland G 1980 *Surf. Sci.* **100** 302
- [28] Hagemark K J, Chacka L C 1975 *J. Solid State Chem.* **15** 261
- [29] Kim K J, Park Y R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 475
- [30] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, Abate A, Snaith H J 2014 *Energy. Environ. Sci.* **7** 1142
- [31] Liu F, Zhu J, Wei J F, Li Y, Lv M, Yang S F, Zhang B, Yao J X, Dai S Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 253508
- [32] Jaffe J E, Kaspar T C, Droubay T C, Varga T, Bowden M E, Exarhos G J 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 9111
- [33] Kaiser I, Ernst K, Fischer C H, Konenkamp R, Rost C, Sieber I, Lux-Steiner M C 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **67** 89
- [34] Pattanasattayavong P, Ndjawa G O N, Zhao K, Chou K W, Yaacobi-Gross N, O'Regan B C, Amassian A, Anthopoulos T D 2013 *Chem. Commun.* **49** 4154
- [35] Pattanasattayavong P, Yaacobi-Gross N, Zhao K, Ndjawa G O N, Li J H, Yan F, O'Regan B C, Amassian A, Anthopoulos T D 2013 *Adv. Mater.* **25** 1504
- [36] Rao V, Smakula A 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 2031
- [37] Ratcliff E L, Meyer J, Steirer K X, Armstrong N R, Olson D, Kahn A 2012 *Org. Electron.* **13** 744
- [38] Wu H B, Wang L S 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 16
- [39] Liu M H, Zhou Z J, Zhang P P, Tian Q W, Zhou W H, Kou D X, Wu S X 2016 *Opt. Express* **24** 1349
- [40] Rakhshani A E 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 2365
- [41] Ghijsen J, Tjeng L H, van Elp J, Eskes H, Westerink J, Sawatzky G A 1988 *Phys. Rev. B* **38** 11322
- [42] Zuo C T, Ding L M 2015 *Small* **11** 5528
- [43] Matsumura H, Fujii A, Kitatani T 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 5631
- [44] Shewchun J, Dubow J, Wilmsen C W, Singh R, Burk D, Wager J F 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 2832
- [45] Park Y, Choong V, Gao Y, Hsieh B R, Tang C W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2699
- [46] Balasubramanian N, Subrahmanyam A 1991 *J. Electrochem. Soc.* **138** 322
- [47] Nehate S D, Prakash A, DossMani P, Sundaram, K B 2018 *ECS J. Solid State Sc.* **7** 87

Theoretical study of photovoltaic performance for inverted halide perovskite solar cells*

Zhang Ao¹⁾ Zhang Chun-Xiu¹⁾ Chen Yun-Lin^{2)†}Zhang Chun-Mei¹⁾ Meng Tao¹⁾1) (*Department of Science, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China*)2) (*Institute of Applied Micro-Nano Materials, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*)

(Received 13 January 2020; revised manuscript received 6 February 2020)

Abstract

The existence of serious hysteresis effect for regular perovskite solar cells (PSCs) will affect their performances, however, the inverted PSCs can significantly suppress the hysteresis effect. To date, it has been very rarely reported to simulate the inverted planar heterojunction PSCs. In this paper, the effects of hole transport material (HTM), electron transport material (ETM), and ITO work function on performance of inverted MAPbI₃ solar cells are carefully investigated in order to design the high-performance inverted PSCs. The inverted MAPbI₃ solar cells using Cu₂O, CuSCN, or NiO_x as HTM, and PC₆₁BM, TiO₂, or ZnO as ETM are simulated with the program AMPS-1D. Simulation results reveal that i) the inverted MAPbI₃ solar cells choosing NiO_x as HTM can effectively improve the photovoltaic performance, and the excellent photovoltaic performance obtained by using TiO₂ as ETM is almost the same as by using ZnO as ETM; ii) the ITO work function increasing from 4.6 eV to 5.0 eV can significantly enhance the photovoltaic performances of Cu₂O-based and CuSCN-based inverted MAPbI₃ solar cells, and the NiO_x-based inverted MAPbI₃ solar cells have only a minor photovoltaic performance enhancement; iii) based on the reported ITO work function between 4.6 eV and 4.8 eV, the maximum power conversion efficiency (PCE) of 27.075% and 29.588% for CuSCN-based and NiO_x-based inverted MAPbI₃ solar cells are achieved when the ITO work function reaches 4.8 eV. The numerical simulation gives that the increase of hole mobility in CuSCN and NiO_x for ITO/CuSCN/MAPbI₃/TiO₂/Al and ITO/NiO_x/MAPbI₃/TiO₂/Al can greatly improve the device performance. Experimentally, the maximum hole mobility 0.1 cm²·V⁻¹·s⁻¹ in CuSCN restricts the photovoltaic performance improvement of CuSCN-based inverted MAPbI₃ solar cells, which means that there is still room for the improvement of cell performance through increasing the hole mobility in CuSCN. It is found that NiO_x with a reasonable energy-band structure and high hole mobility 120 cm²·V⁻¹·s⁻¹ is an ideal HTM in inverted MAPbI₃ solar cells. However, the increasing of electron mobility in TiO₂ cannot improve the device photovoltaic performance of inverted MAPbI₃ solar cells. These simulation results reveal the effects of ETM, HTM, and ITO work function on the photovoltaic performance of inverted MAPbI₃ solar cells. Our researches may help to design the high-performance inverted PSCs.

Keywords: inverted structure, halide perovskite solar cells, photovoltaic performance, numerical simulation

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

DOI: 10.7498/aps.69.20200089

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61875235, 11605012).

† Corresponding author. E-mail: ylchen@bjtu.edu.cn