

肖特基钙钛矿太阳电池结构与优化*

梁晓娟¹⁾³⁾ 曹宇²⁾ 蔡宏琨^{1)3)†} 苏健¹⁾³⁾倪攀¹⁾³⁾ 李娟¹⁾³⁾ 张建军¹⁾³⁾

1) (南开大学电子信息与光学工程学院, 天津 300350)

2) (东北电力大学电气工程学院, 吉林 132012)

3) (天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300350)

(2019年12月15日收到; 2020年1月13日收到修改稿)

有机-无机杂化钙钛矿材料有高吸收系数、低廉的制作成本以及较为简单的制备工艺, 在近年来表现出良好的发展前景. 本文采用 wx-AMPS 模拟软件对平面结构钙钛矿太阳电池和肖特基钙钛矿太阳电池进行建模仿真对比, 从理论上分析无载流子传输层的肖特基钙钛矿太阳电池的优势. 结果显示, 器件两侧电极功函数和吸收层的能带分布是提高太阳电池效率的关键. 在对电极使用 Au(功函数为 5.1 eV) 的前提下, 透明导电电极功函数为 3.8 eV, 可以得到肖特基钙钛矿太阳电池转换效率为 17.93%. 对器件模型吸收层进行优化, 通过寻找合适的掺杂浓度, 抑制缺陷密度, 确定合适的厚度, 可以获得理想的转换效率 (20.01%), 是平面异质结构 (理论转换效率 31%) 的 63.84%. 肖特基钙钛矿太阳电池在简单的器件结构下可以获得优异的光电性能, 具有较好的应用潜力.

关键词: 肖特基钙钛矿电池, wx-AMPS, 载流子传输层, 钙钛矿太阳电池

PACS: 79.60.Jv, 82.20.Wt, 88.40.lj

DOI: 10.7498/aps.69.20191891

1 引言

钙钛矿薄膜太阳电池自 2009 年首次报道以来, 效率在短短十年内已经达到了 25.2%^[1-10], 高效的输出归功于钙钛矿材料卓越的光伏性能, 包括较大的光学吸收界面、低的激子束结合能、长的载流子扩散长度以及合适的带隙等. 高效钙钛矿太阳电池中的电子传输层需要高温制备, 这对柔性器件的制备有一定的限制. 同时一些材料例如 TiO₂ 的宽带隙吸收紫外光, 会引发钙钛矿有源层的光致降解^[11]. 此外, 目前常用的空穴传输层 Spiro-OMeTAD 成本高且制备过程复杂, 不利于商业化; 4-叔丁基

吡啶 (TBP) 和双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (Li-TFSI) 添加物亦会使电池的稳定性下降. 因此, 优化钙钛矿材料和简化器件结构是提高器件稳定性和成本的出路之一.

肖特基结构钙钛矿太阳电池是一种结构简单且新颖的太阳电池, 结构上属于表面势垒光电池, 其光生伏特效应主要来源于半导体的表面势垒区. 在 20 世纪 30 年代, Cu-Cu₂O 金属-半导体结构的表面势垒器件就已经投入生产, 并在光控制和光度学方面得到了应用, 但器件的转换效率很低 ($\eta < 1\%$); 1972 年, 金属/绝缘体/半导体 (MIS) 结构的出现使得开路电压得到提高. 2012 年, Chen 等^[12] 通过在玻璃基板上交替沉积 SnCl₂ 和 CsI 层然后

* 国家自然科学基金 (批准号: 61974074)、天津市自然科学基金 (批准号: 17JCYBJC21200, 18JCQNJC71800) 和南开大学中央大学基础研究基金 (批准号: 63191101, 63191740, 63191745) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: caihongkun@nankai.edu.cn

进行热退火工艺合成 CsSnI₃ 薄膜, 在玻璃基板上的氧化锡 (ITO)/CsSnI₃/Au/Ti 的肖特基型结构获得了 0.9% 的效率. 2013 年, Piliago 等^[13] 将活性 PbS 纳米颗粒晶体层直接夹在两个电极之间, 采用 ITO/PbS/LiF/Al 器件结构, 效率达到 5.2%. Yang 等^[14] 在 2018 年采用混合卤化物钙钛矿 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 制造了横向结构器件并研究了电性能, 器件结构为 Al/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/MoO₃/Au, 器件效率为 2.4%, 相比于未经混合的钙钛矿效率提高了 4.7 倍. 同年, Duan 等^[15] 通过多步骤溶液处理沉积技术, 建立了具有氟掺杂氧化锡 (FTO)/CsPbBr₃/碳结构, 用石墨烯量子点和 CsPbBrI₂ 量子点进行界面修饰, 实现了 4.1% 的效率并提高了器件的稳定性. 上述研究成果表明, 目前肖特基太阳能电池的电极和吸收层材料有很多选择, 且其核心有源层是在低温下进行的, 所以在电池的制备过程中对吸收材料特性调控和多种衬底的选择是非常灵活的, 具有广阔的发展潜力. 目前肖特基钙钛矿太阳能电池的研究主要集中在实验上, 在建模仿真上的探索较少. 本文采用 wx-AMPS 对肖特基结构的钙钛矿太阳能电池进行建模仿真, 重点研究不同电极对电池性能的影响, 并对钙钛矿吸光层进行了优化, 提出了进一步提高肖特基太阳能电池转换效率的方法.

2 肖特基太阳能电池模型

2.1 wx-AMPS

对于肖特基结构钙钛矿太阳能电池, 为了进一步提升器件的效率, 有一些问题需要明确: 肖特基太阳能电池是否能够充分发掘钙钛矿材料的全部潜力; 其极限效率能达到什么水平; 如何达到器件最高效率. 为了明确这些问题, 利用器件模拟, 可以直观分析不同物理参数对器件输出效率的影响. 器件模拟最早用于铜铟镓硒、硫化镉等无机太阳能电池中. 由于有机-无机杂化钙钛矿中的激子束缚能较小 (50 meV), 激子在常温下很容易解离, 因此可以忽略激子效应将其作为类似无机半导体进行处理^[16].

目前有很多优秀的太阳能电池模拟软件例如 AMPS, SCAPS, ADEPT-F, PCID, AFOPS-HET 等^[17]. 与其他软件相比, AMPS 可模拟的层数多达 30 层, 可模拟的缺陷态数量高达 50 个, 在运算速率和用户界面体验性上也有一定的优势. 模

拟中使用的 wx-AMPS 是基于美国宾夕法尼亚大学的 Fonash 教授开发的太阳电池模拟软件 AMPS, 由刘一鸣等^[18] 进一步编写, 在物理模型、求解算法和用户界面等方向做出了改进, 添加了缺陷辅助隧穿和带内隧穿两种物理模型. 除了无机太阳能电池的性能模拟研究, wx-AMPS 还适用于有机电池、染料敏化电池及钙钛矿太阳能电池的仿真研究.

在 wx-AMPS 的使用过程中, 首先在热平衡条件下根据器件结构分析其基本能带图, 内建势场和电场以及自由载流子数目, 然后在一定偏压下进行特征求解得到能带图、载流子浓度、电流密度、激子的产生复合率、电流密度-电压 (J - V) 特性、量子效率曲线等输出^[18,19]. 模拟基于泊松方程、电子空穴连续性方程以及相应的边界条件, 通过求解 (1)—(5) 式对要设计的器件结构和性能进行模拟.

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

$$\frac{1}{q} \left(\frac{dJ_n}{dx} \right) = -G_{op}(x) + R(x), \quad (2)$$

$$\frac{1}{q} \left(\frac{dJ_p}{dx} \right) = G_{op}(x) - R(x), \quad (3)$$

$$J_n(x) = q\mu_n \left(\frac{dE f_n}{dx} \right), \quad (4)$$

$$J_p(x) = q\mu_p \left(\frac{dE f_p}{dx} \right), \quad (5)$$

其中 ψ 为波函数, n 和 p 分别为电子和空穴, n_t 和 n_p 分别为俘获电子、俘获空穴, N_D^+ 和 N_A^- 为施主掺杂和受主掺杂浓度, ε 为介电常数, q 为电子电量, μ_n 和 μ_p 为电子迁移率和空穴迁移率, J_n 和 J_p 分别是电子和空穴电流密度, $R(x)$ 是由带间 (直接) 重组和通过间隙状态的 S-R-H (间接) 重组产生的净重组率, $G_{op}(x)$ 是由于外部因光照明引起的光生成速率. 值得注意的是, (2) 式和 (3) 式是非常通用的公式, 包括由带隙、电子亲和力和状态密度梯度产生的有效场引起的扩散、漂移运动.

2.2 模型结构与模拟参数

本文采用的肖特基钙钛矿太阳能电池根据平面异质结结构钙钛矿太阳能电池去掉电子传输层和空

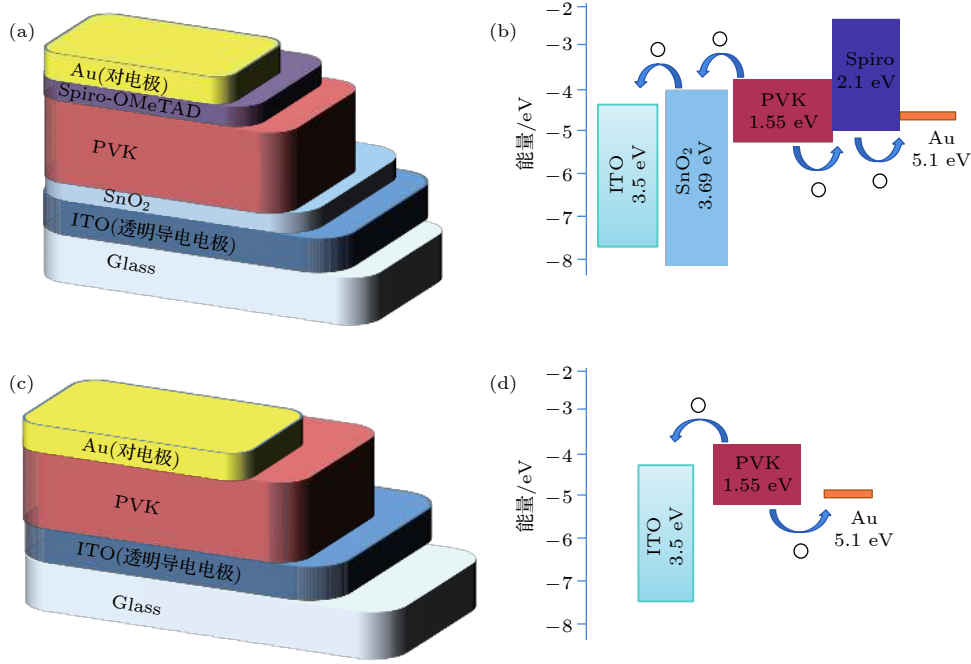


图 1 器件结构模型及能带示意图 (a), (b) 平面异质结结构; (c), (d) 肖特基结构

Fig. 1. Schematic and energy-level diagram of each functional layers of solar cells: (a), (b) planar heterojunction solar cell structure; (c), (d) schottky solar cell structure.

表 1 模型中使用的材料参数
Table 1. Material parameters of the Schottky solar cells.

| 参数 | SnO ₂ ^[20,21] | Perovskite ^[20,22] | Spiro-OMeTAD ^[23-25] |
|--|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 介电常数 | 9 | 20 | 3 |
| 电子亲和势/eV | 3.5 | 1.55 | 3 |
| 禁带宽度/eV | 4.3 | 3.75 | 2.2 |
| 厚度/nm | 50 | 500 | 250 |
| 电子/空穴迁移率/cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹ | 20/10 | 50/50 | 0.0002/0.0002 |
| 受主掺杂浓度/cm ⁻³ | 0 | 0 | 2×10 ¹⁸ |
| 施主掺杂浓度/cm ⁻³ | 1×10 ¹⁶ | 0 | 0 |
| 导带有效状态密度/cm ⁻³ | 2.2×10 ¹⁸ | 2.2×10 ¹⁸ | 2.2×10 ¹⁸ |
| 价带有效状态密度/cm ⁻³ | 1.8×10 ¹⁹ | 1.8×10 ¹⁹ | 1.8×10 ¹⁹ |

穴传输层得到. 如图 1(a) 所示, 平面异质结结构太阳能电池结构为透明导电薄膜/电子传输层/钙钛矿有源层/空穴传输层/对电极, 其中对电极采用金电极, 空穴传输层和电子传输层分别为 Spiro-OMeTAD 和 SnO₂, 厚度固定在 250 nm 和 50 nm, 钙钛矿有源层厚度为 500 nm, 肖特基结构如图 1(c) 所示, 两种结构的能带分别如图 1(b) 与图 1(d) 所示. 计算过程中使用的材料参数见表 1 所列.

为了说明各参数对于肖特基太阳能电池性能的影响, 对肖特基结构钙钛矿太阳能电池进行优化, 分别讨论不同前后电极功函数、掺杂浓度、吸收层厚度、内部缺陷下的光伏特性.

3 结果与讨论

3.1 平面异质结结构与肖特基结构性能对比

为验证模型的有效性, 首先模拟 ITO/SnO₂/FA_{0.85}MA_{0.15}PbI_{2.55}Br_{0.45}/Spiro-OMeTAD/Au 标准平面异质结结构太阳能电池. 去除 SnO₂ 和 Spiro-OMeTAD 获得无电子传输层和无空穴传输层的肖特基结构钙钛矿太阳能电池. 采用 AM1.5 太阳辐射光谱作为光源, 从电子传输层 SnO₂ 处入射. 透明导电电极为 ITO, 功函数为 4.4 eV, 对电极为 Au,

功函数为 5.1 eV. 正面和背面的表面复合速率设定为 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. 模型中薄膜材料中的缺陷能级位于带隙中心, 具有高斯型能量分布 (特征能量为 0.1 eV). 钙钛矿的吸收系数来自于实验数据 [26].

图 2 比较了平面异质结结构和肖特基结构器件的 $J-V$ 特性曲线, 可以看到平面异质结结构太阳能电池在开路电压 V_{oc} 和短路电流密度 J_{sc} 上具有明显的优势, 且获得了 20.01% 的输出效率, 接近实验水平. 平面异质结结构和肖特基钙钛矿太阳能电池光伏性能参数如表 2 所列. 与平面异质结太阳能电池相比, 肖特基太阳能电池没有典型的电子和空穴传输层, 器件光电性能较差. 半导体表面的静电势垒是引起肖特基太阳能电池光伏效应的起源, 类似于 pin 型太阳能电池, 其内建电场可以横跨整个半导体材料. 钙钛矿材料具有双极性, 通过扩散效应, 光生载流子可以输运到相对较窄的势垒区域, 也可以通过漂移效应实现光生载流子的收集, 还可以通过扩散效应使得激子到达界面进而实现解离. 因此优化后的肖特基电池有望达到平面异质结电池的性能.

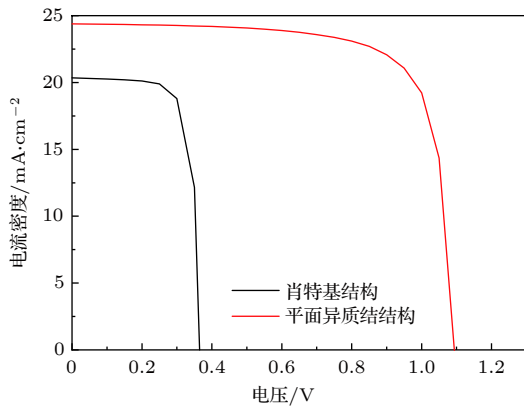


图 2 平面异质结结构及其衍生的肖特基结构钙钛矿太阳能电池的 $J-V$ 曲线

Fig. 2. $J-V$ characteristics of pin solar cell structure and Schottky solar cell structure.

表 2 平面异质结结构和肖特基钙钛矿太阳能电池光伏性能参数

Table 2. Photovoltaic performance parameters of the pin solar cell structure and Schottky solar cell structure.

| 结构 | $J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ | V_{oc}/V | 填充因子 FF/% | 转换效率 /% |
|---------|---------------------------------------|-------------------|--------------|------------|
| 平面异质结结构 | 24.38 | 1.09 | 74.99 | 20.01 |
| 肖特基结构 | 20.35 | 0.36 | 75.93 | 5.64 |

模拟得到了两种结构钙钛矿太阳能电池能带图, 分析了钙钛矿有源层与界面处的电子空穴的转移情况, 其中钙钛矿有源层带隙 $E_g = 1.55 \text{ eV}$. 如图 3(a) 所示, 平面异质结结构器件在吸收层和电子传输层界面处由于存在势垒, 具有良好的电子传输和空穴阻挡机制, 在空穴传输层和吸收层界面有良好的空穴传输和电子阻挡机制. 图 3(b) 展示了肖特基钙钛矿太阳能电池内部能带图, 透明导电电极接触界面处没有起到明显的空穴阻挡作用, 后电极接触界面处也没有起到明显的电子阻挡作用. 这导致了界面电子和空穴的复合, 导致器件光伏性能较差. 因此首先从前后电极入手优化肖特基太阳能电池.

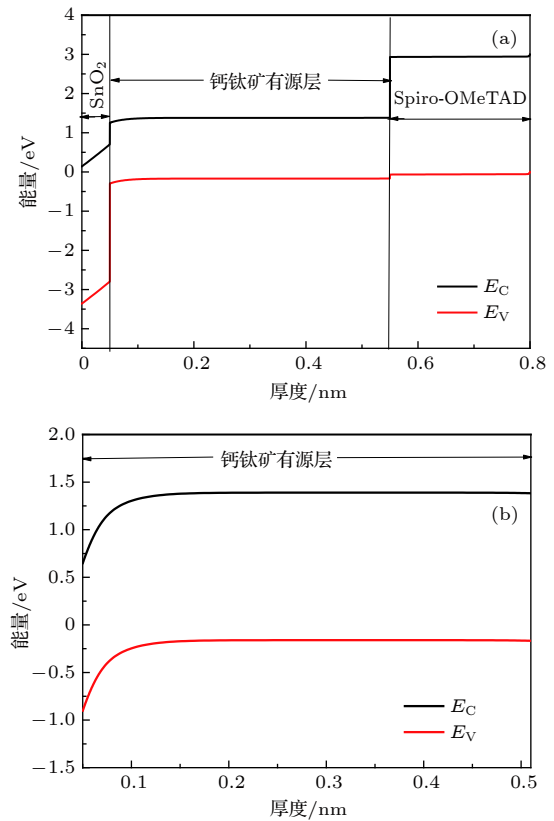


图 3 能带图和光生电子和空穴传输示意图 (a) 平面异质结结构; (b) 肖特基结构

Fig. 3. Energy band diagram and schematic diagram of photogenerated electron and hole transport: (a) Pin solar cell structure; (b) Schottky solar cell structure.

3.2 透明导电电极对肖特基钙钛矿太阳能电池的影响

目前使用最多的透明导电电极为金属氧化物 FTO 和 ITO, 有文献报道使用聚乙烯亚胺 (PEIE) 修饰电极可以调节功函数 [27,28], 表 3 列出了模拟计算中用作透明导电电极的材料.

表 3 不同透明导电电极材料的功函数 [27,28]
Table 3. Work function of different front electrode materials [27,28].

| 材料 | 功函数/eV |
|---|---------------------|
| In ₂ O ₃ :F(FTO) | 4.6 ^[28] |
| In ₂ O ₃ :Sn(ITO) | 4.4 ^[28] |
| ITO/PEIE | 4.0 ^[27] |
| FTO/PEIE | 3.8 ^[28] |

以肖特基结构模型为基础, 将透明导电电极功函数从 3.8 eV 提高到 4.6 eV 以研究功函数不同的

透明导电电极对肖特基太阳能电池的影响. 肖特基钙钛矿太阳能电池的能带结构如图 4(a) 所示. 由于钙钛矿的功函数为 3.75 eV, 这使得电池前界面能带向下弯曲; 透明导电电极的功函数越小, 弯曲程度越大, 图 4(b) 所示为不同透明导电电极功函数下的钙钛矿层载流子复合率分布, 在钙钛矿层内, 随着透明导电电极功函数的减小, 复合率逐渐减小.

图 4(c) 为不同透明导电电极功函数下肖特基型太阳能电池的电场分布图, 当透明导电电极功函数较低时, 电场强度大, 有利于载流子在钙钛矿吸光

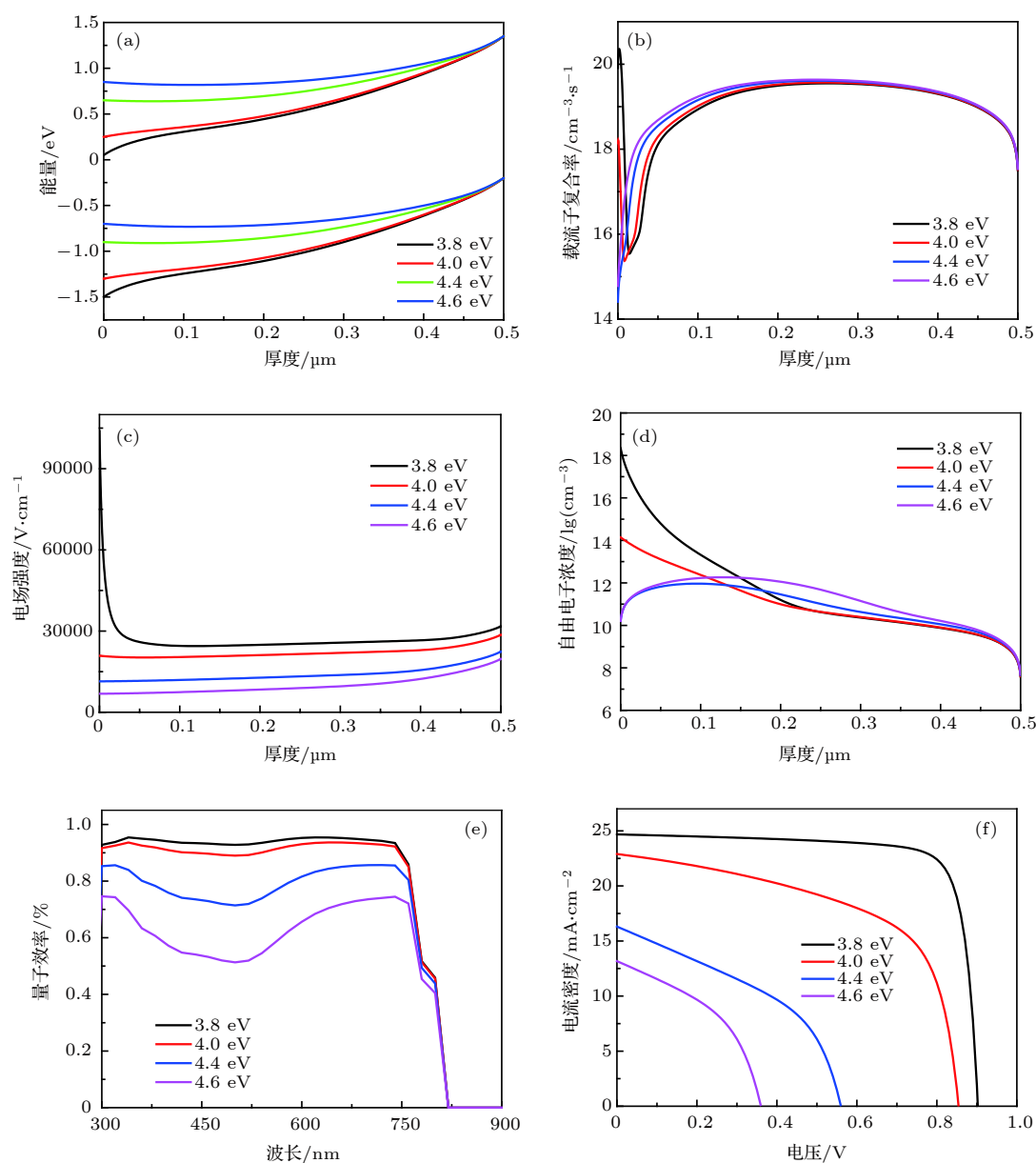


图 4 不同透明导电电极肖特基太阳能电池的输出性能 (a) 能带图; (b) 载流子复合率分布; (c) 电场分布能带图; (d) 自由电子浓度; (e) 量子效率; (f) J - V 特性

Fig. 4. Schottky solar cells with different front electrode: (a) Energy band structure; (b) carrier recombination rate distribution; (c) electric field distribution; (d) free electrons concentration distribution; (e) quantum efficiency; (f) J - V characteristic.

层的输运, 因此钙钛矿层载流子的复合率较小. 图 4(d) 展示了不同功函数透明导电电极下自由电子密度, 在厚度从 0—150 nm 处, 自由电子密度随着透明导电电极功函数的增强而升高.

图 4(e) 为不同功函数透明导电电极肖特基太阳电池的量子效率图谱. 从图 4(e) 中可以看到随着透明导电电极功函数减小, 量子效率有所提高. 在透明导电电极功函数较高时, 短波段 400—500 nm 处的响应有一定的“凹陷”. 当透明导电电极功函数降低到 3.8 eV 后, “凹陷”形状逐渐消失. 总体响应也有所增加, 对应电池内部复合率的降低. 由肖特基结构钙钛矿太阳电池的能带图可以看到, 透明导电电极功函数越低, 钙钛矿有源层能带越陡峭, 这使得吸光层内建电场增大, 给光生载流子提供了足够的驱动力到达电池两电极, 电池长波响应上升. 不同透明导电电极的肖特基型钙钛矿太阳电池的 $J-V$ 特性如图 4(f) 所示. 表 4 列出了详细的电池性能参数, 透明导电电极功函数的大小对电池性能的影响是巨大的, 随着透明导电电极功函数的减小, 输出效率由 2.5% 增加到了 17.93%, 这是由于电场强度的增加, 吸光层的复合率减小, 在一定程度上增加了并联电阻使得 FF 增大, 提高了电池的输出效率.

表 4 透明导电电极功函数的不同肖特基钙钛矿太阳电池光伏性能参数

Table 4. Photovoltaic performance parameters of Schottky solar cells with different front electrode work function.

| 功函数/eV | $J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ | V_{oc}/V | FF/% | 转换效率/% |
|--------|---------------------------------------|-------------------|-------|--------|
| 3.8 | 24.43 | 0.87 | 84.00 | 17.93 |
| 4.0 | 24.38 | 0.78 | 83.22 | 15.86 |
| 4.4 | 24.21 | 0.38 | 73.44 | 6.80 |
| 4.6 | 24.05 | 0.18 | 57.00 | 2.50 |

3.3 对电极对能带匹配的影响

对透明导电电极的优化后, 肖特基结构的钙钛矿太阳电池的光电性能有了巨大的提升. 为了进一步优化, 选取了以透明导电电极功函数为 3.8 eV 时的情况对肖特基钙钛矿太阳电池进行对电极优化. 目前, 常用的对电极有 Au (5.1 eV), Ag (4.9 eV), C (5.0 eV), Al (4.3 eV)^[29]. 不同金属对电极的肖特基结构钙钛矿太阳电池的 $J-V$ 特性曲线如图 5 所示. 通过调节软件中的 PHIB 值 (电极与相连的

电荷传输层 E_C 之差), 得到对电极功函数分别为 4.3, 4.9, 5.0, 5.1, 5.3 和 5.5 eV 条件下的输出. 如图 5 可见当功函数较低材料 (例如 Al 电极) 作为金属对电极的时候, $J-V$ 特性出现异常. 当金属电极的功函数在 4.9 eV 以上时, 开路电压变化不大, 短路电流逐渐增大. 图 5(a) 展示了不同材料的对电极的能带图, 可以看到当对电极功函数为 4.9 eV 时, 邻近金属的吸收带略微向下移动, 随着功函数的增大, 界面处形成向上移动的能带, 这有利于空穴向电极的传输, 阻止了电子传输, 减小了能量的损失. 当能带向下弯曲时效率很低, 归因于在吸收层和金属界面处形成肖特基结. 这体现了对电极选择对于提高肖特基太阳电池效率的重要性. 功函数较高的材料更有利于实现钙钛矿和对电极接触处的带对准. 图 5(b) 为不同功函数对电极下的载流子复合率, 可以看到在对电极功函数大于 4.9 eV 下, 随着对电极功函数的增大, 在厚度为 350 nm 到 500 nm 处, 载流子复合率逐渐增大, 在对电极功函数为 4.3 eV 时, 整体内载流子复合率较高.

由图 5(c) 为不同功函数对电极时太阳电池的电场分布图, 对电极功函数越大, 电场强度越大, 促进电场内部的自由电子的输运, 因此材料内部复合率较小. 不同功函数对电极下自由空穴浓度如图 5(d) 所示, 在厚度为 400—500 nm 处, 自由空穴浓度随对电极功函数增加而增大.

图 5(e) 展示了不同对电极下的量子效率曲线, 随着对电极功函数的增加, 量子效率逐渐增高. $J-V$ 结果如图 5(f) 所示, 当功函数超过 4.9 eV 时, 肖特基势垒主要影响器件的开路电压. 对电极功函数为 4.3 eV 与大于 4.9 eV 相比, 量子效率与 $J-V$ 输出特性存在明显的降低. 不同对电极功函数的肖特基钙钛矿太阳电池光伏性能参数如表 5 所列.

3.4 肖特基太阳电池性能的优化

根据上述模拟结果, 当肖特基钙钛矿太阳电池在透明导电电极功函数为 3.8 eV, 对电极功函数为 5.5 eV 时, 可以达到 18.75% 的效率. 因此选择合适功函数的前后电极对于提高肖特基钙钛矿太阳电池是十分必要的. 基于模型参数, 要进一步优化电池的性能, 关键在于吸光层的优化, 钙钛矿有源层为光吸收和产生载流子的关键材料, 决定了太

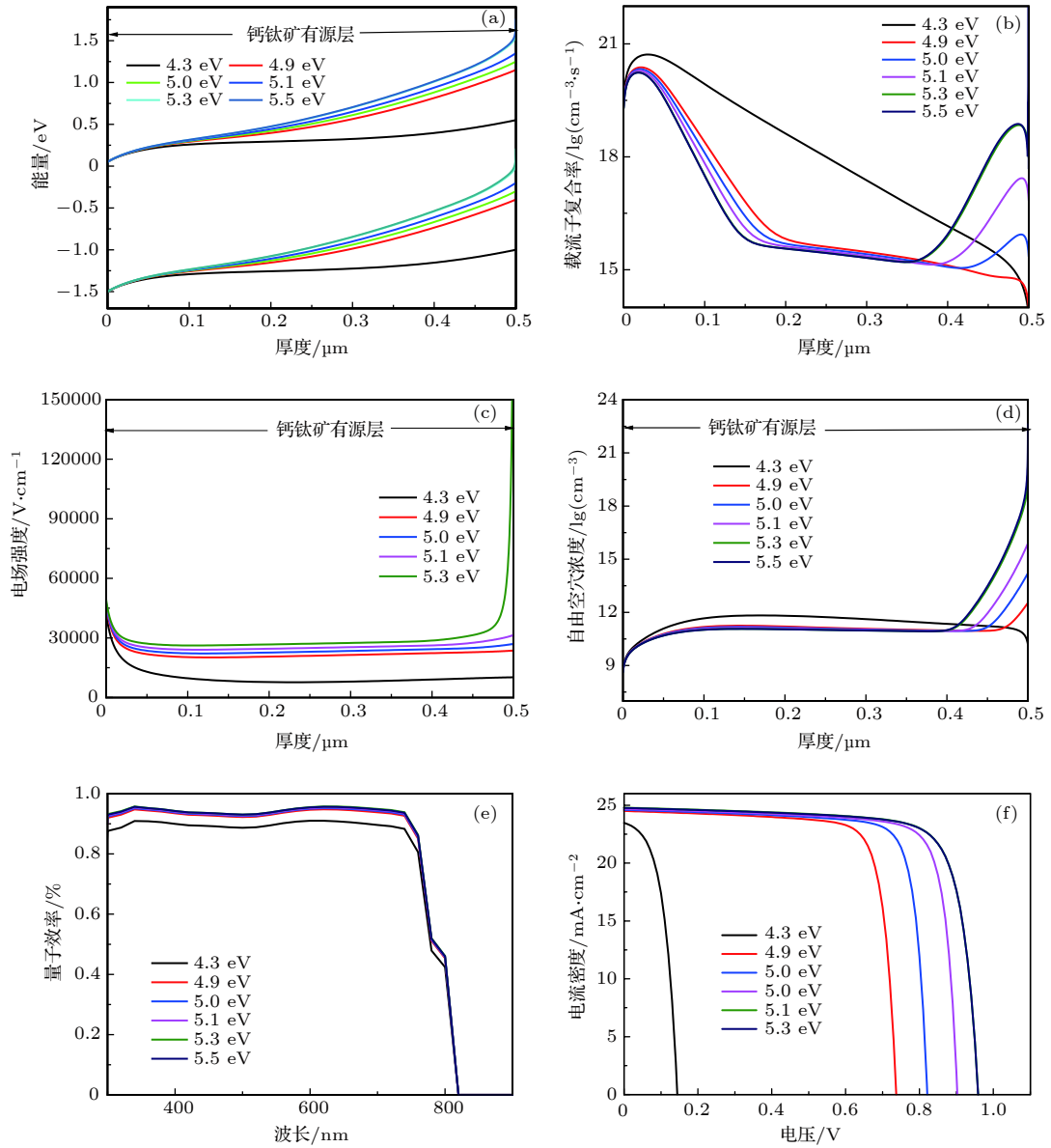


图 5 不同对电极肖特基太阳能电池的输出性能 (a) 能带图; (b) 载流子复合率分布; (c) 电场分布能带图; (d) 自由电子密度; (e) 量子效率; (f) $J-V$ 特性

Fig. 5. Schottky solar cells with different back electrode: (a) Energy band structure; (b) carrier recombination rate distribution; (c) electric field distribution; (d) free electrons concentration distribution; (e) quantum efficiency; (f) $J-V$ characteristic.

表 5 对电极功函数不同肖特基钙钛矿太阳能电池光伏性能

Table 5. Photovoltaic performances of Schottky solar cells with different back electrode work function.

| 功函数/eV | $J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ | V_{oc}/V | FF/% | 转换效率/% |
|--------|---------------------------------------|-------------------|-------|--------|
| 4.3 | 23.48 | 0.14 | 51.64 | 1.73 |
| 4.9 | 24.50 | 0.74 | 79.62 | 14.38 |
| 5.0 | 24.60 | 0.82 | 80.98 | 16.35 |
| 5.1 | 24.68 | 0.90 | 80.51 | 17.39 |
| 5.3 | 24.79 | 0.95 | 78.17 | 18.58 |
| 5.5 | 24.76 | 0.96 | 78.19 | 18.75 |

阳电池的光电性能. 为了进一步理解肖特基太阳能电池的工作特性, 需要研究吸收层的掺杂浓度、厚度、体内缺陷等对电池性能的影响^[30,31].

图 6 展示了对太阳能电池进行掺杂, 开路电压、短路电流、填充因子和效率的变化. 调节掺杂浓度使太阳能电池在 p 型掺杂浓度为 $0-2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 由图 6 可以看到, 随着掺杂浓度的提高, 短路电流密度和填充因子先增大后减小, 在掺杂浓度为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 时, 效率比未掺杂时提升 11.34%, 随着掺杂浓度的提高, 由于体内复合机制的增加, 光伏性能逐渐减弱.

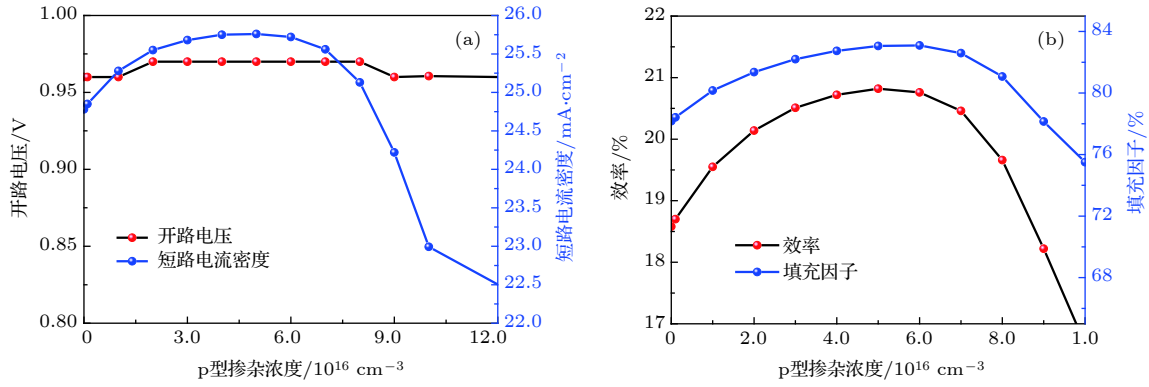


图 6 不同受主掺杂浓度下太阳能电池的输出特性 (a) 开路电压 V_{oc} 及短路电流密度 J_{sc} ; (b) 填充因子 FF 与输出效率 PCE
Fig. 6. Output trends under different acceptor doping concentration: (a) V_{oc} and J_{sc} ; (b) FF and PCE.

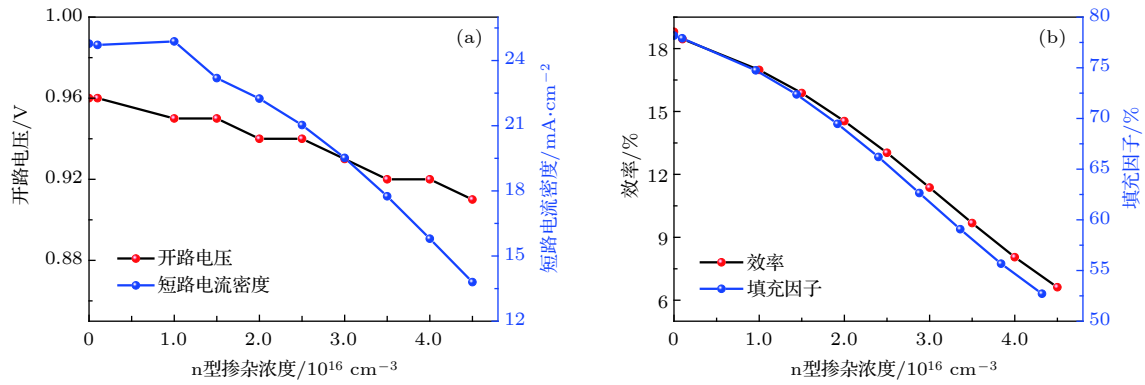


图 7 不同施主掺杂浓度下太阳能电池的输出特性 (a) 开路电压 V_{oc} 及短路电流密度 J_{sc} ; (b) 填充因子 FF 与输出效率 PCE
Fig. 7. Output trends under different donor doping concentration: (a) V_{oc} and J_{sc} ; (b) FF and PCE.

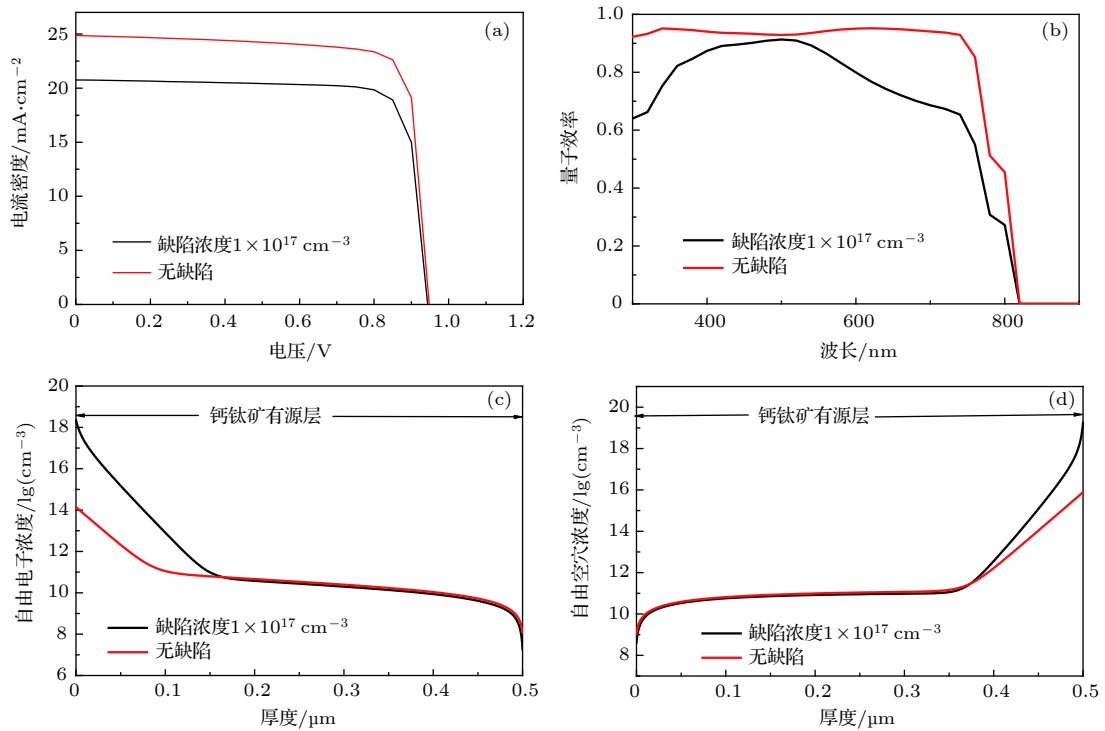


图 8 有无缺陷时肖特基结构钙钛矿太阳能电池的输出 (a) J - V 特性; (b) 量子效应曲线; (c) 电子浓度; (d) 空穴浓度
Fig. 8. Output trends under J - V characteristics of Schottky solar cells with and without defect states: (a) J - V characteristic; (b) quantum efficiency; (c) free electrons concentration distribution; (d) free holes concentration distribution.

表 6 有无缺陷的肖特基钙钛矿太阳能电池的光电特性

Table 6. Photovoltaic performance of Schottky solar cells with and without defect states.

| | $J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ | V_{oc}/V | FF/% | 转换效率/% |
|-----|---------------------------------------|-------------------|-------|--------|
| 有缺陷 | 20.76 | 0.94 | 81.97 | 16.06 |
| 无缺陷 | 24.38 | 0.9482 | 81.54 | 19.22 |

同时,研究了太阳能电池在不同浓度的 n 型掺杂下的输出性能,如图 7 所示,随着掺杂浓度的提高,光伏性能越来越差.当掺杂浓度达到 $3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的水平时,电池的效率已经衰减到未掺杂时的 51.4%.根据上述研究,钙钛矿有源层可以进行掺杂浓度在 $(2-7) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 范围内的 p 型掺杂,从而进一步提高太阳能电池的性能.

要得到光伏性能更高的太阳能电池,还需要对吸收层体内缺陷态密度进行控制^[32].在透明导电电极功函数为 3.8 eV,对电极功函数为 5.1 eV,缺陷态密度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和无缺陷态的情况下对电

池进行了模拟,电池的 $J-V$ 曲线如图 8(a) 所示,输出特性如表 6 所示.当钙钛矿有源层无缺陷时,电池 J_{sc} 和 FF 有了显著地提高,说明缺陷态的抑制,可以有效减少光生载流子在钙钛矿吸光层的复合,使电池的漏电流降低^[25].因此,优化钙钛矿有源层的薄膜质量,是提高肖特基结构钙钛矿薄膜电池转换效率的有效途径.

吸收层厚度不同时太阳能电池的光电性能如图 9 所示.当吸收层的厚度从 80 nm 增加到 1.6 μm 的过程中,随着厚度的增加,短路电流密度先增大后减小,填充因子逐渐减小,导致效率先增大后减小,在厚度为 500 nm 时有最优输出.当吸光层过薄时,不利于光生载流子的产生.当吸光层过厚时,由于载流子扩散长度的有限,可能导致电子空穴对体内的复合,不利于载流子在电极处的收集.为了得到高性能的太阳能电池,选择适当厚度的吸光层是必要的,在吸光层厚度为 300—600 nm 时可以得到性能优异的电池.

4 结 论

应用 wx-AMPS 模拟软件对肖特基结构钙钛矿太阳能电池进行了结构设计和模拟优化.研究了不同功函数透明导电电极和对电极对太阳能电池性能的影响,发现合适功函数的透明导电电极是决定太阳能电池转换效率的关键.电极功函数的调节主要改变了钙钛矿有源层与电极界面处的能带结构,使载流子复合明显降低,提高了器件性能.当透明导电电极功函数为 3.8 eV 时,太阳能电池的效率提高到 17.89%;当对电极功函数为 5.1 eV 时,太阳能电池效率提高到了 18.75%.在优化能带的基础上,对钙钛矿有源层缺陷态、厚度和 p/n 掺杂浓度等进行了研究.当轻受主掺杂、缺陷态密度较低 ($2 \times 10^{16}-7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 和厚度为 300—600 nm 时,肖特基钙钛矿太阳能电池效率有所提高,达到 20.01%,是平面异质结结构极限效率 (30.1%) 的 63.4%.能带匹配和吸收层的性能优化是提高肖特基钙钛矿太阳能电池性能的关键,同时也说明了肖特基钙钛矿太阳能电池在进一步降低成本的同时能保持较高的效率,具有应用潜力.

感谢伊利诺伊大学 Rockett 教授和刘一鸣博士对 wx-AMPS 模拟软件的开发.

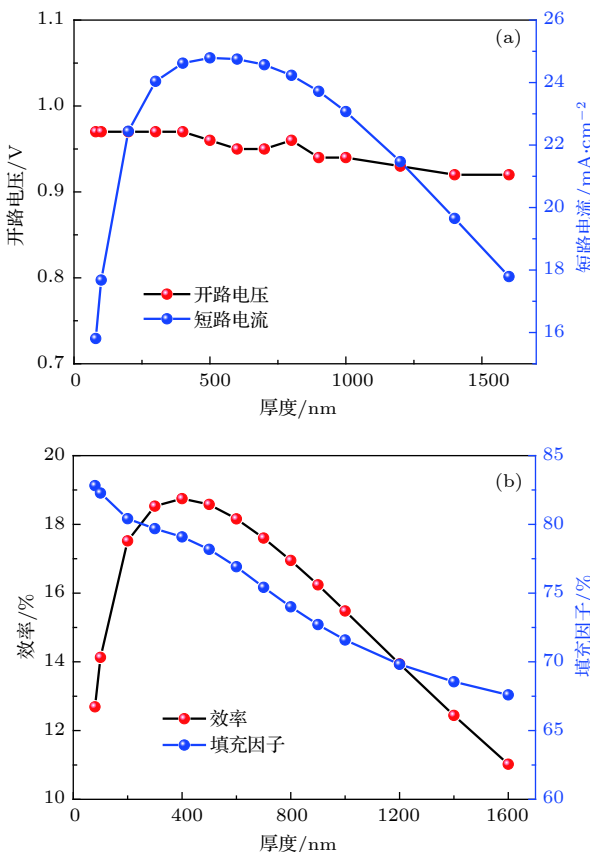


图 9 吸收层厚度不同太阳能电池的输出特性 (a) 开路电压 V_{oc} 及短路电流密度 J_{sc} ; (b) 填充因子 FF 与输出效率 PCE

Fig. 9. Output trends under different thickness of absorbing layer: (a) V_{oc} and J_{sc} ; (b) FF and PCE.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [3] Hodes G 2013 *Science* **342** 317
- [4] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Gratzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [5] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, Kim Y C, Ryu S, Seo J, Seok S I 2015 *Nature* **517** 476
- [6] Sun X, Zhang C F, Chang J J, Yang H F, Xi H, Lu G, Chen D Z, Lin Z H, Lu X L, Zhang J C, Hao Y 2016 *Nano Energy* **28** 417
- [7] Yang W S, Park B W, Jung E H, Jeon N J, Kim Y C, Lee D U, Shin S S, Seo J, Kim E K, Noh J H, Seok S I 2017 *Science* **356** 1376
- [8] Best Research-Cell Efficiencies. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200104.pdf>
- [9] Zhang P, Wu J, Zhang T, Wang Y F, Liu D T, Chen H, Ji L, Liu C H, Ahmad W, Chen Z D, Li S B 2018 *Adv. Mater.* **30** 1703737
- [10] Zuo C T, Bolink H J, Han H W, Huang J S, Cahen D, Ding L M 2016 *Adv. Sci.* **3** 1500324
- [11] Ding X J, Ni L, Ma S B, Ma Y Z, Xiao L X, Chen Z J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038802 (in Chinese) [丁雄傑, 倪露, 马圣博, 马英壮, 肖立新, 陈志坚 2015 物理学报 **64** 038802]
- [12] Chen Z, Wang J J, Ren YH, Yu C L, Shum K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 093901
- [13] Piliego C, Protesescu L, Bisri S Z, Kovalenko M V, Loi M A 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3054
- [14] Yang S J, Kim M, Ko H, Sin D H, Sung J H, Mun J, Rho J, Jo M H, Cho K 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1804067
- [15] Duan J L, Zhao Y Y, He B L, Tang Q W 2018 *Small* **14** 1704443
- [16] Wu B J, Lin D X, Li Z, Cheng Z P, Li X, Chen K, Shi T T, Xie W G, Liu P Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 078801 (in Chinese) [吴步军, 林东旭, 李征, 程振平, 李新, 陈科, 时婷婷, 谢伟广, 刘彭义 2019 物理学报 **68** 078801]
- [17] Burgelman M, Verschraegen J, Degraeve S, Nollet P 2004 *Pro. Photovoltaics* **12** 143
- [18] Liu Y M, Sun Y, Rockett A 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **98** 124
- [19] Yan B, Yang J, Yue G, Lord K, Guha S 2003 *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* Osaka, Japan, May 11–18, 2003 pp11–18
- [20] Laban W A, Etgar L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3249
- [21] Cao Y, Zhu X Y, Chen H B, Zhang X T, Zhou J, Hu Z Y, Pang J B 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **200** 109945
- [22] Liu W Q, Zhang Y 2014 *J. Mater. Chem.* **A2** 10244
- [23] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S I 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [24] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9019
- [25] Fonash S 2010 *Solar Cell Device Physics* (2nd Ed.) (New York: Academic) pp1–602
- [26] Su J, Cai H K, Ye X F, Zhou X J, Yang J T, Wang D, Ni J, Li J, Zhang J J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 10689
- [27] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song TB, Duan HS, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [28] Zhou Y H, Fuentes-Hernandez C, Shim J, Meyer J, Giordano A J, Li H, Winget P, Papadopoulos T, Cheun H, Kim J, Fenoll M, Dindar A, Haske W, Najafabadi E, Khan T M, Sojoudi H, Barlow S, Graham S, Bredas J L, Marder S R, Kahn A, Kippelen B 2012 *Science* **336** 327
- [29] Adhikari K R, Gurung S, Bhattarai B K, Soucase B M 2016 *Phys. Status Solidi C* **13** 13
- [30] Wang D, Zhu H M, Zhou Z M, Wang Z W, Lv S L, Pang S P, Cui G L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038403 (in Chinese) [王栋, 朱慧敏, 周忠敏, 王在伟, 吕思刘, 逢淑平, 崔光磊 2015 物理学报 **64** 038403]
- [31] Zheng H, Dai S Y, Zhou K X, Liu G Z, Zhang B, Alsaedi A, Hayat T, Pan X 2019 *Sci. Mater.* **62** 508
- [32] Liu G Z, Ye J J, Hou Z S, Chen S H, Hu L H, Pan X, Dai S Y 2018 *Chem. J. Chin. Univ.* **39** 545 (in Chinese) [刘国震, 叶加久, 侯昭升, 陈双宏, 胡林华, 潘旭, 戴松元 2018 高等学校化学学报 **39** 545]

Simulation and architectural design for Schottky structure perovskite solar cells*

Liang Xiao-Juan¹⁾³⁾ Cao Yu²⁾ Cai Hong-Kun^{1)3)†} Su Jian¹⁾³⁾
Ni Jian¹⁾³⁾ Li Juan¹⁾³⁾ Zhang Jian-Jun¹⁾³⁾

1) (*College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China*)

2) (*College of Electrical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China*)

3) (*Key Laboratory of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Tianjin 300350, China*)

(Received 15 December 2019; revised manuscript received 13 January 2020)

Abstract

The wx-AMPS simulation software is used to model and simulate the Schottky perovskite thin film solar cells. The front and back electrodes with different work functions are applied to the Schottky perovskite solar cells to study the effect of band structure on the performance of solar cells. The results show that in a range from 3.8 to 4.4 eV, as the work function of the front electrode decreases, the conversion efficiency of the Schottky solar cells gradually increases. When the work function of the front electrode is low, the electric field strength is large, which facilitates the transport of carriers in the light-absorbing layer of the perovskite and reduces the carrier recombination rate of the perovskite layer. In addition, the recombination ratio of the light absorbing layer is reduced due to the increase of the electric field strength, and the parallel resistance is increased to a certain extent thereby increasing the FF and improving the output efficiency of the battery. At the same time, when the current electrode work function is maintained at 3.8 eV, in a range from 4.3 to 5.5 eV, the higher the work function of the back electrode, the greater the conversion efficiency of the Schottky solar cell is. This conduces to the band alignment in contact between perovskite and back electrode. Under the premise that the common electrode Au is used as a back electrode, the work function of the front electrode is 3.8 eV and the conversion efficiency of the Schottky perovskite solar cell is 17.93%. In addition, by using the optimized front and rear contact electrodes, the quality of the perovskite layer material, thus the performance of the solar cell can be further improved. Doping till a certain concentration and removing the defects of the perovskite layer, the conversion efficiency of the solar cell with a thickness of 500 nm can be increased from 17.93% to 20.1%. The simulation results show that the Schottky perovskite thin film solar cells can obtain excellent performance with simple device structure and have great potential applications.

Keywords: Schottky solar cell, wx-AMPS, carrier transport layer, perovskite solar cell

PACS: 79.60.Jv, 82.20.Wt, 88.40.hj

DOI: [10.7498/aps.69.20191891](https://doi.org/10.7498/aps.69.20191891)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61974074), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant Nos. 17JCYBJC21200, 18JCQNJC71800), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, Nankai University, China (Grant Nos. 63191101, 63191740, 63191745).

† Corresponding author. E-mail: caihongkun@nankai.edu.cn