

Cs₂AgBiI₆ 双空穴传输层太阳能电池的分析与优化

王纪伟¹⁾ 田汉民^{1)2)†} 王月荣¹⁾ 曹蕊¹⁾ 许武¹⁾

1) (河北工业大学电子信息工程学院, 天津 300401)

2) (河北工业大学, 天津电子材料与器件实验室, 天津 300401)

(2024 年 9 月 26 日收到; 2024 年 12 月 4 日收到修改稿)

双钙钛矿材料以其低成本、环境友好等优势在太阳能电池领域引起广泛关注. 本研究在已报道的 ITO/ZnO/Cs₂AgBiI₆/HTL/Au 单空穴传输层太阳能电池结构基础上, 提出了 ITO/ZnO/Cs₂AgBiI₆/HTL1/HTL2/Au 的双空穴传输层结构, 并使用 Silvaco TCAD 进一步分析了基于 Cs₂AgBiI₆ 的双空穴传输层太阳能电池的内部物理机制. 结果表明, 与各单空穴传输层钙钛矿太阳能电池相比, 使用 Cu₂O/NiO 和 NiO/Si 作为双空穴传输层的太阳能电池效率有所提高. 与 Spiro-OMeTAD/CZTS 双空穴传输层太阳能电池相比, 使用 Cu₂O/CZTS 和 MoO₃/CZTS 作为双空穴传输层的效率也有所提高. 其中, 性能最好的 Cu₂O/CZTS 双空穴传输层太阳能电池效率为 22.85%. 经过钙钛矿层和传输层的厚度优化后, 光电转换效率提升至 25.62%. 此外, 模拟结果还揭示了温度和掺杂浓度对太阳能电池特性的影响. 这将有利于在无铅、无毒、环保的基础上, 为双钙钛矿太阳能电池的能效提高提供理论指导.

关键词: 双钙钛矿太阳能电池, 双空穴传输层, 光电转换效率, 优化

PACS: 88.40.hj, 88.40.H-, 88.40.fc

DOI: 10.7498/aps.74.20241361

CSTR: 32037.14.aps.74.20241361

1 引言

近年来, 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 发展迅速, 效率大幅提高至 26% 以上^[1,2], 成为传统硅太阳能电池的最佳替代品之一^[3]. 这主要是由于钙钛矿材料具有高吸收率、高迁移率和低复合率^[4,5]等突出优势. 然而, 有机-无机钙钛矿中的有机基团在光照和潮湿环境中长期储存时容易分解^[6]. 此外, 钙钛矿中有毒的铅元素也容易泄漏^[7], 这阻碍了钙钛矿太阳能电池的大规模商业开发. 因此, 通过用无机 Cs⁺^[8] 取代有机阳离子以及用单价阳离子和三价阳离子的组合^[9] 取代 Pb²⁺形成的全无机无铅双钙钛矿材料^[10] 是实现太阳能电池高效稳定发展的关键. Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl 或 I)^[11,12] 作为光电领域

最新兴的无机双钙钛矿材料, 可以通过简单的光催化反溶剂重结晶法或热注入法等方法^[13-15] 合成太阳能电池, 并且没有铅毒性.

然而, Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl 或 I) 面临着间接带隙相对较大的缺点^[16,17]. 光谱极限最大效率 (SLME) 计算表明, 基于带隙高于 2 eV^[18] 的双钙钛矿材料 Cs₂AgBiBr₆ 的 PSC 的潜在光电转换效率 (PCE) 仅为 8%^[19], 带隙更大的 Cs₂AgBiCl₆ 也面临着同样的问题. 而基于 Cs₂AgBiI₆ 单结太阳能电池结构的理论 PCE 为 23.71%^[20,21], 远高于 Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl) 太阳能电池效率, 这是因为 Cs₂AgBiI₆ 具有比 Cs₂AgBiCl₆ 和 Cs₂AgBiBr₆ 更加合适的带隙 (1.6 eV)^[22] 和更高的光吸收率, 但与有机铅基钙钛矿太阳能电池相比仍缺乏竞争力. 据调查所知, 所选择的双钙钛矿型卤化物 Cs₂AgBiI₆

† 通信作者. E-mail: tianhanmin@hebut.edu.cn

的新型电池结构的理论研究尚未报道. 尽管当前实际效率较低, 但模拟结果表明, 通过优化光吸收层厚度、界面特性和掺杂浓度, $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 的理论效率可超过 25%. 因此, 有必要利用通过仿真模拟计算研究来 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 的电池潜能.

为了进一步提高电池效率, 最近提出的使电池能级更加匹配的创新型双空穴传输层结构可能是一种好方法^[23,24]. 例如, 根据 Yoon 等^[25]的研究, 通过由 CuI 和 MoO_3 组成双空穴传输层的有机 P3HT:PCBM 体异质结器件的光电性能得到了改善. 这是由于双空穴传输层充当电子势垒层, 可以更好地阻挡光生电子进入空穴传输层 (HTL), 加速光生空穴的传输, 并且更好的电荷提取和减少器件界面处的复合也将显著地提高 PSC 器件的性能. 除此之外, Chen 等^[26]通过研究发现, 优化载流子迁移率平衡可以有效地改善钙钛矿太阳能电池的特性, 其中具有 PC70BM/C70 双电子传输层和 PEDOT:PSS/PTB7 双空穴传输层的钙钛矿器件表现出 0.90 的最佳载流子迁移率平衡比 (μ_n/μ_p), 并将钙钛矿太阳能电池的光电转化效率 (PCE) 提高到 14.11%.

最近, Dahal 等^[27]在以甲基铵碘化铅 (MAPbI_3) 作为光吸收层、 SnO_2 作为电子传输层、铜锌锡硫化物 (CZTS) 和 Spiro-OMeTAD 作为双空穴传输层的太阳能电池器件中获得了令人鼓舞的 23.47% 的理论效率. 然而, 传统的有机空穴传输层材料 Spiro-OMeTAD 价格昂贵, 还存在稳定性不足^[28]和低迁移率^[29]的缺点. 因此有必要进一步分析其他空穴传输层材料, 尤其是稳定更好的无机材料^[30,31]在 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 双空穴传输层太阳能电池中的性能. 本文首先研究了不同单空穴传输层 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 太阳能电池的性能, 然后选择不同双空穴传输层组合, 分析了 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 双空穴传输层太阳能电池器件性能发生改变的物理机制. 同时, 由于电池各层材料的厚度对器件效率的影响, 重点优化了以无机材料 Cu_2O 和高度稳定的铜锌锡硫化物 (CZTS)^[32]作为双空穴传输层的 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 太阳能电池, CZTS 的作用是促进电荷的分离和传输, 其高导电性和良好的能级匹配有助于有效传输空穴, 同时抑制电子回流. 最终光电转换效率提升至 25.62%.

2 器件结构和材料参数

本文在 Silvaco ATLAS 仿真平台上对钙钛矿

太阳能电池器件进行了建模和优化. 通过将器件划分网格, 并用数值模拟求解了半导体内电子/空穴泊松方程、连续性方程和输运方程.

泊松方程:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{q}{\varepsilon} (n - p), \quad (1)$$

连续性方程:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G - R \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G - R, \quad (2)$$

漂移扩散方程:

$$\begin{aligned} J_n &= qD_n \frac{\partial n}{\partial x} - q\mu_n n \frac{\partial \varphi}{\partial x} J_p \\ &= -qD_p \frac{\partial p}{\partial x} - q\mu_p p \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \end{aligned} \quad (3)$$

其中 J_n 和 J_p 分别为电子和空穴电流密度; D_n 和 D_p 分别为电子和空穴扩散系数; μ_n 和 μ_p 分别为电子和空穴迁移率; φ 为电势; n 和 p 分别为电子和空穴浓度; ε 为介电常数; q 为电子的电荷; G 为载流子生成率; R 为载流子复合率.

采用 Maxtrap 法作为迭代方法求解收敛问题, 以提取器件的光伏参数. Hossain 等^[33]研究了大约 96 种基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 的太阳能电池结构组合, 确定了 8 种最有效的太阳能电池结构, 并发现与其他电子传输层材料相比, ZnO 和光吸收材料 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 之间的适当能带排列导致了更好的输出特性. 因此本文的重点是对双空穴传输层的研究, 基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 的单空穴传输层 PSC 结构: FTO/ZnO/ $\text{Cs}_2\text{BiAgI}_6$ /HTL/Au, 如图 1(a) 所示, 双空穴传输层 PSC 结构: FTO/ZnO/ $\text{Cs}_2\text{BiAgI}_6$ /HTL1/HTL2/Au, 如图 1(b) 所示. 太阳能电池各层材料的参数均列于表 1 中, 来源于文献^[27,33,34]. 在实验中, 入射光源采用标准 AM1.5G 光谱, 光功率密度为 1000 mW/m^2 , 初始温度为 300 K.

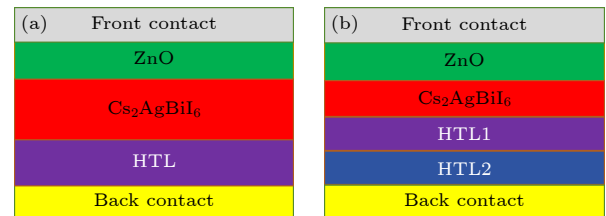


图 1 (a) $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 单 HTL 钙钛矿太阳能电池; (b) $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 双 HTL 钙钛矿太阳能电池结构

Fig. 1. Device structure of (a) $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ -based single HTL perovskite solar cell and (b) $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ -based dual HTLs perovskite solar cell.

表 1 太阳能电池不同层材料的参数
Table 1. Device parameters for different layers of the cells.

Parameter	ZnO	Cs ₂ AgBiI ₆	Cu ₂ O	MoO ₃	CZTS	Spiro-OMeTAD	NiO	P3HT	Si
Thickness/nm	50	800	50	50	100	200	100	50	50
Permittivity ϵ_r	9	6.5	7.5	12.5	9	3	10.7	3	11.9
Band gap/eV	3.3	1.6	2.17	3	1.4	2.2	3.8	1.7	1.12
Affinity/eV	4	3.9	3.2	2.5	3.8	3	1.46	3.5	4.17
$N_C/(10^{18} \text{ cm}^{-3})$	3.7	10.0	2.0	2.2	2.2	2.2	28.0	2000.0	250.0
$N_V/(10^{18} \text{ cm}^{-3})$	18.0	10.0	11.0	18.0	1.8	250.0	10.0	2000.0	180.0
$N_D(10^{18} \text{ cm}^{-3})$	1	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_A/(10^{15} \text{ cm}^{-3})$	0	1	1000	1000	10000	1000	1000	1000	10
$\mu_n/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	100	2	200	25	100	2×10^{-4}	12	1.8×10^{-3}	1500
$\mu_p/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	25	2	80	100	12.5	2×10^{-4}	2.8	1.86×10^{-2}	480

3 结果与讨论

3.1 基于 Cs₂AgBiI₆ 的不同单/双空穴传输层太阳能电池器件的分析

为了对不同电池结构进行比较, 首先对基于 Cs₂AgBiI₆ 的单空穴传输层太阳能电池结构进行了建模和研究, 该结构由 FTO、电子传输层 ZnO (50 nm)、光吸收层 Cs₂AgBiI₆ (800 nm)、空穴传输层 HTL 和金属电极 Au 组成. HTL 分别采用 Cu₂O, MoO₃, CZTS, Spiro-OMTAD (Spiro), P3HT, NiO 和 Si. J - V 特性曲线如图 2 所示, 开路电压 (V_{OC})、短路电流密度 (J_{SC})、光电转化效率 (PCE) 和填充因子 (FF) 输出参数如表 2 所列. 结果表明, 以 Cu₂O 为空穴传输层的 PSC 具有最高的光电转换效率, 而以 Si 为空穴传输层的 PSC 的效率相对较低.

然后, 选择不同组合的两种空穴传输材料对基于 Cs₂AgBiI₆ 的太阳能电池结构进行研究. 电子传输层 (ETL) 仍然使用 ZnO, 空穴传输层 (HTLs) 组合分别使用 Cu₂O/NiO, NiO/Si, MoO₃/Spiro 和 MoO₃/Cu₂O. Si 材料具有较高的空穴迁移率和

稳定性, NiO 与 Si 复合构成双空穴传输层可以有效地改善载流子传输效率, 且实际生产中可通过激光晶化微晶硅薄膜等技术制备.

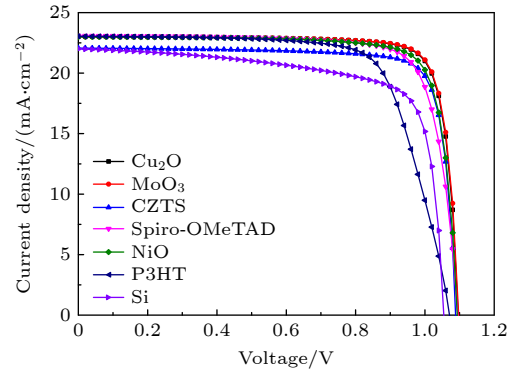


图 2 基于 Cs₂AgBiI₆ 的不同单空穴传输层太阳能电池的 J - V 参数曲线

Fig. 2. J - V parameter curves for different single HTL solar cells based on Cs₂AgBiI₆.

图 3 显示了这四种双空穴传输层 PSC 的 J - V 特性曲线, 表 3 列出了它们的输出参数. 结果表明, 采用 Cu₂O/NiO 和 NiO/Si 作为双空穴传输层的太阳能电池的光电转换效率分别为 21.39% 和

表 2 不同单空穴传输层电池的输出参数
Table 2. Performance parameters of PSCs with various HTLs.

电池结构	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	PCE/%	FF/%
FTO/ZnO/Cs ₂ AgBiI ₆ /Cu ₂ O/Au	1.096	23.02	21.17	83.91
FTO/ZnO/Cs ₂ AgBiI ₆ /MoO ₃ /Au	1.097	23.01	21.16	83.83
FTO/ZnO/Cs ₂ AgBiI ₆ /CZTS/Au	1.088	22.07	20.00	83.29
FTO/ZnO/Cs ₂ AgBiI ₆ /Spiro/Au	1.095	23.08	20.14	79.69
FTO/ZnO/Cs ₂ AgBiI ₆ /NiO/Au	1.095	23.00	20.64	82.10
FTO/ZnO/Cs ₂ AgBiI ₆ /P3HT/Au	1.070	23.04	17.91	72.65
FTO/ZnO/Cs ₂ AgBiI ₆ /Si/Au	1.055	22.00	17.18	74.02
ITO/ZnO/Cs ₂ AgBiI ₆ /Spiro/Au ^[34]	1.08	24.20	21.72	83.14
ITO/ZnO/Cs ₂ AgBiI ₆ /Spiro/Au ^[33]	1.08	23.74	20.31	79.28

20.71%, 高于各单空穴传输层太阳能电池的 21.17% 和 20.64% 的光电转换效率. 然而对于 $\text{MoO}_3/\text{Spiro}$ 和 $\text{MoO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 作为双空穴传输层的太阳能电池,

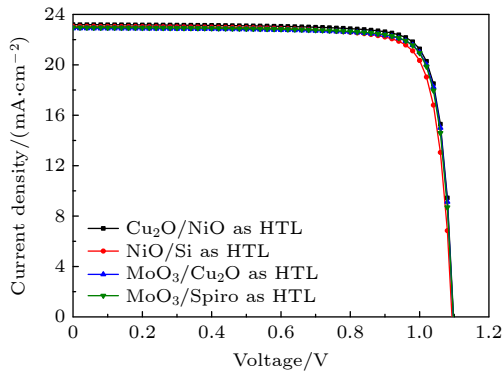


图 3 基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 的不同双空穴传输层太阳能电池的 J - V 参数曲线

Fig. 3. J - V parameter curves for different dual HTLs solar cells based on $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$.

表 3 不同双空穴传输层电池的输出参数

Table 3. Performance parameters of PSCs with dual HTLs.

Device structures	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	PCE/%	FF/%
FTO/ZnO/ $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ / $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{Au}$	1.098	23.19	21.39	83.46
FTO/ZnO/ $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ / $\text{NiO}/\text{Si}/\text{Au}$	1.093	23.05	20.71	82.21
FTO/ZnO/ $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ / $\text{MoO}_3/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$	1.097	22.9	21.13	83.44
FTO/ZnO/ $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ / $\text{MoO}_3/\text{Spiro}/\text{Au}$	1.097	23.96	21.12	83.77

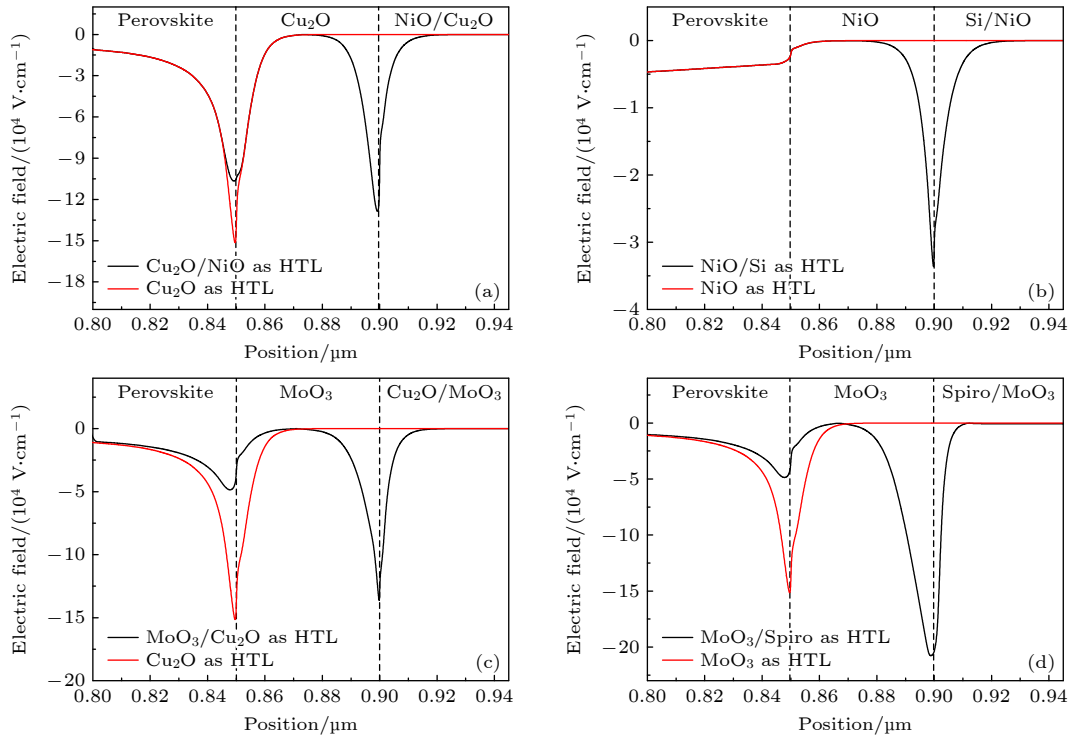


图 4 具有不同双空穴传输层的 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 太阳能电池界面电场 (a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$; (b) NiO/Si ; (c) $\text{MoO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$; (d) $\text{MoO}_3/\text{Spiro}$

Fig. 4. Electric fields at the interfaces of $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ PSCs with different HTL combinations: (a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$; (b) NiO/Si ; (c) $\text{MoO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$; (d) $\text{MoO}_3/\text{Spiro}$.

与各单空穴传输层的太阳能电池相比, 光电转换效率略有降低. 在四种类型的双空穴传输层太阳能电池中, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 双空穴传输层太阳能电池的光电转换效率最高, 为 21.39%.

为进一步研究双空穴传输层引起电池性能变化的潜在物理机制, 分析了这些 PSC 内部的电场分布和复合率. 图 4(a)—(d) 分别显示了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 NiO/Si 、 $\text{MoO}_3/\text{Spiro}$ 和 $\text{MoO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 四种钙钛矿太阳能电池的双空穴传输层的电场示意图. 与 Biplov-Dahal 在钙钛矿层和空穴传输层之间界面上观察到的现象一样, 一个非常小的负电场峰促进空穴载流子从钙钛矿层转移到空穴传输层. 同时, 与单空穴传输层太阳能电池相比, 在 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 和 NiO/Si 两个双空穴传输层结构的材料界面处观察到明显更大的负电场峰, 这更有利于光吸收层产生的电子载流子和空穴载流子的分离, 促进空穴载

流子从光吸收层传输到空穴传输层. 尽管在 $\text{MoO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 和 $\text{MoO}_3/\text{Spiro}$ 双空穴传输层的界面处也会产生负电场, 但与原来的单空穴传输层太阳能电池相比, 钙钛矿光吸收层和空穴传输层之间的界面处的负电场反而显著降低了, 这影响了空穴载流子从光吸收层到空穴传输层的转移, 使得电池效率降低.

图 5(a)–(d) 分别显示了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 NiO/Si 、 $\text{MoO}_3/\text{Spiro}$ 和 $\text{MoO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 四种钙钛矿太阳能电池的双空穴传输层复合率. 如图 5(a) 和图 5(b) 所示, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 太阳能电池的空穴传输层复合率在材料界面处仅略有增加, 而其余部分的幅度显著降低; 对于 NiO/Si 太阳能电池, 双空穴传输层的复合率均降低; 然而, 如图 5(c) 和图 5(d) 所示, 与单空穴传输层太阳能电池相比, $\text{MoO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 和 $\text{MoO}_3/\text{Spiro}$ 太阳能电池的复合率显著提高. 因此, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 和 NiO/Si 作为双空穴传输层的太阳能电池的光电转换效率高于采用原单空穴传输层结构的太阳能电池, 而 $\text{MoO}_3/\text{Spiro}$ 和 $\text{MoO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 结构的太阳能电池性能反而降低.

如图 6(a) 和图 6(b) 所示, 在 NiO/Si 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 双空穴传输层界面处能带形成一个向下的谷,

能级相差值减小, 两者都形成了空穴从钙钛矿转移到 HTL 的有利势垒. 这提高了传输层的载流子提取能力, 能级匹配更好, 从而获得更好的效率. 图 6 中 VBO 代表价带结构, CBO 代表导带结构.

3.2 基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 的不同 HTL/CZTS 双空穴传输层太阳能电池器件的分析

Dahal 等 [27] 在基于甲基铵碘化铅作为光吸收层研究的所有双空穴传输层组合中, Spiro/CZTS 双空穴传输层界面处的负电场峰值最高, 并得到了 PSC 效率提高的结论, 表明这种双空穴传输层组合使电荷分离增强和复合减少的效果最好. 因此, 对于基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 的太阳能电池的数十种可能的双 HTL 组合, 进一步研究了两种基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 作为光吸收层 HTL/CZTS 的结构: MoO_3/CZTS 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CZTS}$. 模拟得到的 $J-V$ 特性曲线如图 7 所示, 输出参数如表 4 所列. 结果表明, MoO_3/CZTS 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CZTS}$ 结构的太阳能电池的光电转换效率均高于 Spiro/CZTS 结构. 在三种 HTL/CZTS 结构中, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CZTS}$ 双空穴传输层 PSC 的输出效率最高, 为 22.85%.

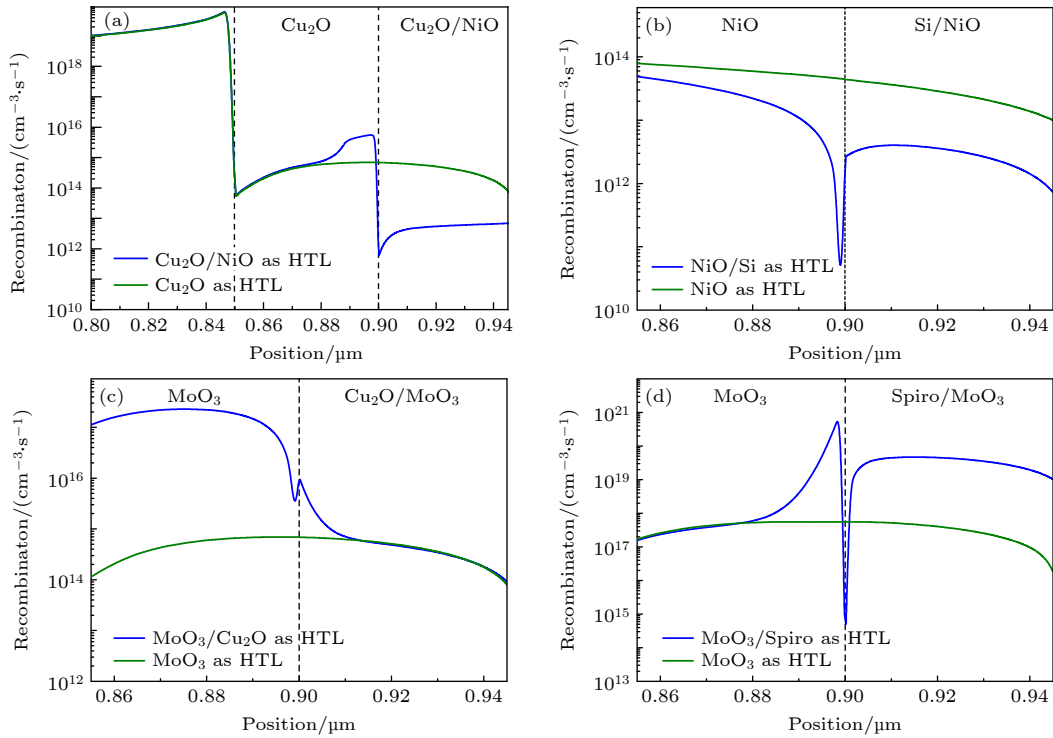


图 5 具有不同双空穴传输层的 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 太阳能电池复合率 (a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$; (b) NiO/Si ; (c) $\text{MoO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$; (d) $\text{MoO}_3/\text{Spiro}$
Fig. 5. Charge recombination rate of $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ PSCs with different HTL combinations: (a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$; (b) NiO/Si ; (c) $\text{MoO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$; (d) $\text{MoO}_3/\text{Spiro}$.

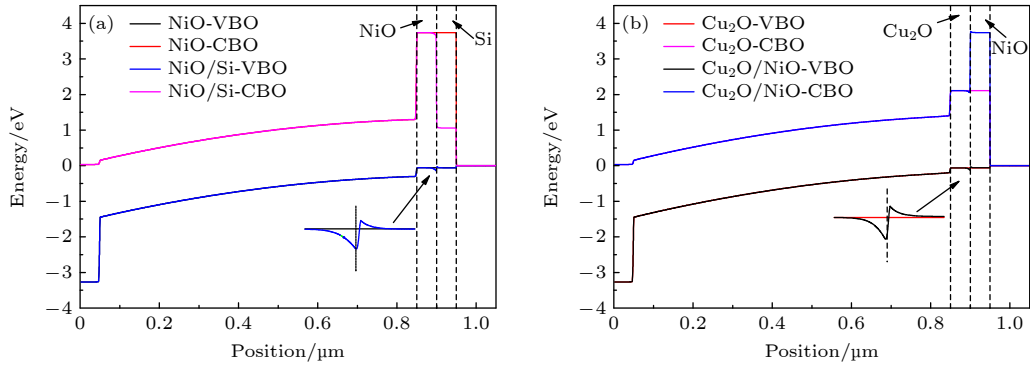


图 6 具有不同双空穴传输层的 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 太阳能电池的能带图 (a) NiO/Si; (b) Cu_2O /NiO.

Fig. 6. Energy band diagram of $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ PSCs with different HTL combinations: (a) NiO/Si; (b) Cu_2O /NiO.

表 4 不同 HTL/CZTS 双空穴传输层电池的输出参数

Table 4. Performance parameters of PSCs with HTL/CZTS.

Device structures	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	PCE/%	FF/%
FTO/ZnO/ $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ /Spiro/CZTS/Au	1.1	24.73	22.62	83.15
FTO/ZnO/ $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ / Cu_2O /CZTS/Au	1.1	24.89	22.85	83.46
FTO/ZnO/ $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ / MoO_3 /CZTS/Au	1.1	24.83	22.79	83.44

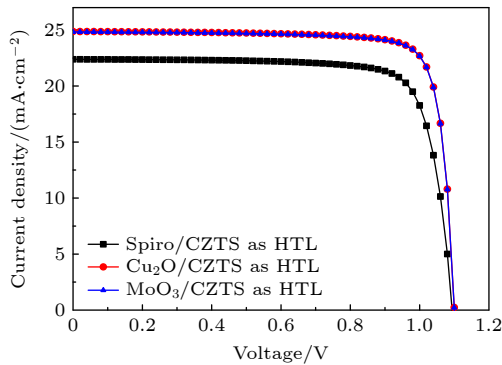


图 7 基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 的不同 HTL/CZTS 双空穴传输层太阳能电池的 J - V 参数曲线

Fig. 7. J - V parameter curves for different HTL/CZTS solar cells based on $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$.

对这些太阳能电池内部的电场分布和复合率也进行了分析. 从图 8(a)–(c) 电场图可以看出, 相比单空穴传输层结构, Spiro/CZTS, Cu_2O /CZTS 和 MoO_3 /CZTS 双空穴传输层太阳能电池在两个空穴传输层界面处都产生了负电场, 更有利于将光吸收层产生的空穴载流子转移到空穴传输层. 然而, 只有 Cu_2O /CZTS 和 MoO_3 /CZTS 结构在光吸收层和空穴传输层间的界面处产生负电场, 而 Spiro/CZTS 结构则没有. 因此, Spiro/CZTS 结构的太阳能电池提取空穴载流子的能力低于 Cu_2O /CZTS 和 MoO_3 /CZTS 结构的太阳能电池. 如图 8(d)–(f) 所示, 与各种单空穴传输层太阳能电池相比, Spiro/CZTS, Cu_2O /CZTS 和 MoO_3 /CZTS

三种结构的太阳能电池复合率均降低, 其中 Cu_2O /CZTS 太阳能电池的复合率数量级最低.

同时如图 9 所示, 在 Cu_2O /CZTS 双空穴传输层界面处能带也有向下形成谷的趋势, 能级相差值减小, 势垒更有利于空穴载流子的传输, 能带匹配更能确保有效的载流子注入和传输. 这也解释了 Cu_2O /CZTS 结构获得更好的效率的原因.

然后, 为了实现 Cu_2O /CZTS 双空穴传输层太阳能电池的最大输出效率, 调整每层材料的厚度以提高光生载流子的传输速率, 从而增加总短路电流密度. 首先使用单因素优化法研究了 ZnO, $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$, Cu_2O 和 CZTS 的厚度对太阳能电池输出参数和性能的影响, 结果如图 10 所示.

从图 10(a) 可以看出电子传输层 ZnO 在 10–100 nm 的范围内, 随着厚度的增加, 太阳能电池效率先增加后降低. 这是因为当电子传输层相对较厚时, 它会增强电荷复合, 导致效率降低. 在 50 nm 的厚度下, 太阳能电池的光电转换效率达到最大值为 22.85%; 同时, 如图 10(b) 和图 10(c) 所示, 光吸收层 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 和空穴传输层 CZTS 分别在 100–1200 nm 和 10–180 nm 的范围内, 太阳能电池效率随厚度的增加呈上升趋势. 当 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 和 CZTS 的厚度分别为 900 nm 和 160 nm 时, 太阳能电池光电转换效率达到最大值, 分别为 24.13% 和 25.05%; 最后, 如图 10(d) 所示, 空穴传输层

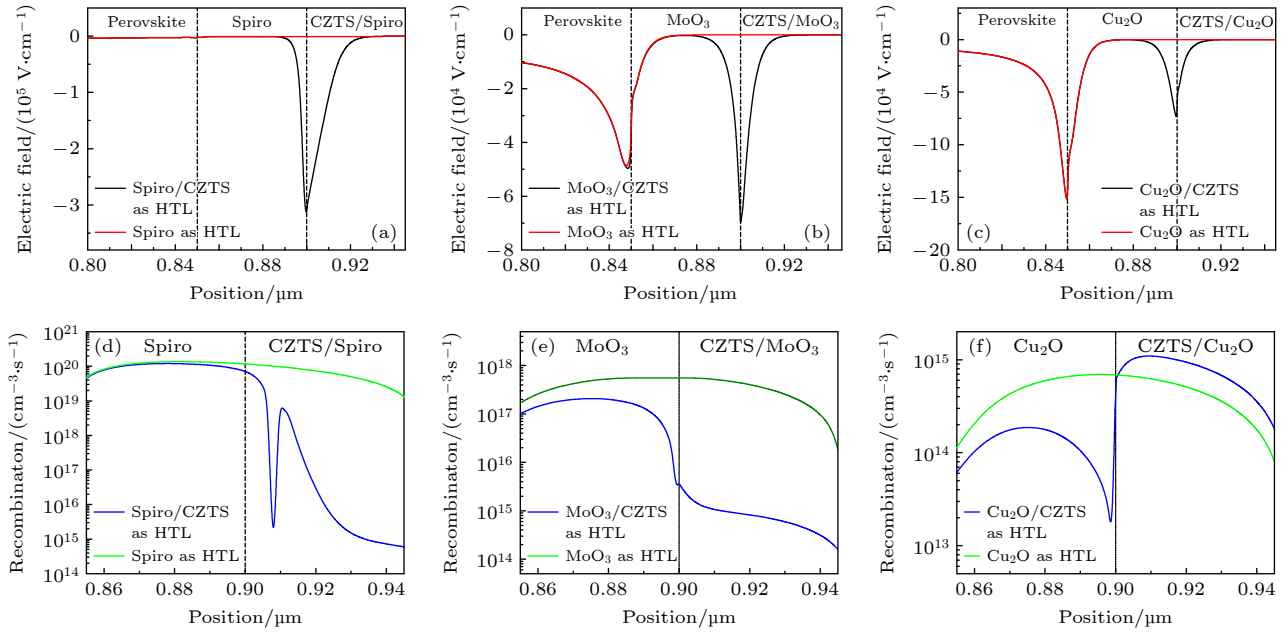


图 8 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 太阳能电池中 (a) Spiro/CZTS, (b) MoO_3 /CZTS, (c) Cu_2O /CZTS 双空穴传输层界面处的电场, 以及 (d) Spiro/CZTS, (e) MoO_3 /CZTS, (f) Cu_2O /CZTS 双空穴传输层的复合率

Fig. 8. Electric fields at the interfaces of $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ PSCs with different HTL combinations: (a) Spiro/CZTS; (b) MoO_3 /CZTS; (c) Cu_2O /CZTS. Charge recombination dynamics of $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ PSCs with different HTL combinations: (d) Spiro/CZTS; (e) MoO_3 /CZTS; (f) Cu_2O /CZTS.

Cu_2O 在 50—300 nm 的范围内, 随着厚度的增加, 太阳能电池的效率先增加后降低. 在 150 nm 的厚度下, 太阳能电池的效率达到最大值 24.42%.

在获得各层的最佳厚度范围后, 进一步采用正交实验法进行分析, 结果如表 5 所列. 综上所述, 当 ZnO , $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$, CZTS 和 Cu_2O 的厚度分别为 40 nm, 850 nm, 150 nm 和 140 nm 时, Cu_2O /CZTS 双 HTL 太阳能电池达到最高效率为 25.62% ($J_{\text{SC}} = 28.31 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{OC}} = 1.1 \text{ V}$, $\text{FF} = 82.05\%$, $\text{PCE} = 25.62\%$). 优化后的太阳能电池的 $J-V$ 特性曲线如图 11 所示.

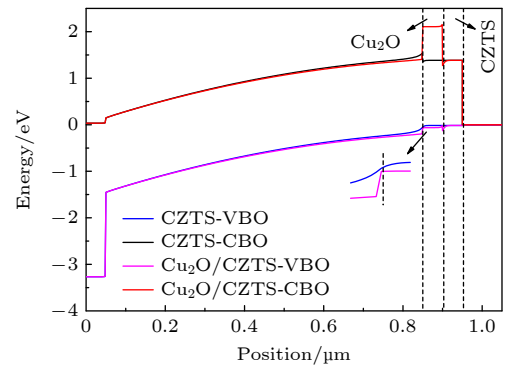


图 9 Cu_2O /CZTS 双空穴传输层 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 太阳能电池的能带图

Fig. 9. Energy band diagram of $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ solar cell with Cu_2O /CZTS dual hole transport layer.

表 5 正交实验中 Cu_2O 和 CZTS 作为 HTL 的太阳能电池性能参数

Table 5. Performance parameters of PSCs with Cu_2O and CZTS as HTL in orthogonal experiments.

Experiment No.	Thickness/nm				V_{OC}/V	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\text{PCE}/\%$	$\text{FF}/\%$
	ZnO	$\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$	CZTS	Cu_2O				
1	40	850	150	140	1.103	28.31	25.62	82.05
2	40	900	170	150	1.100	28.36	25.46	81.61
3	40	950	160	160	1.098	28.37	25.25	81.06
4	50	850	170	160	1.102	27.92	25.26	82.10
5	50	900	160	140	1.101	28.10	25.21	81.49
6	50	950	150	150	1.098	28.09	25.01	81.09
7	60	850	160	150	1.103	27.80	25.15	82.02
8	60	900	150	160	1.100	27.56	24.75	81.64
9	60	950	170	140	1.098	28.30	25.15	80.94

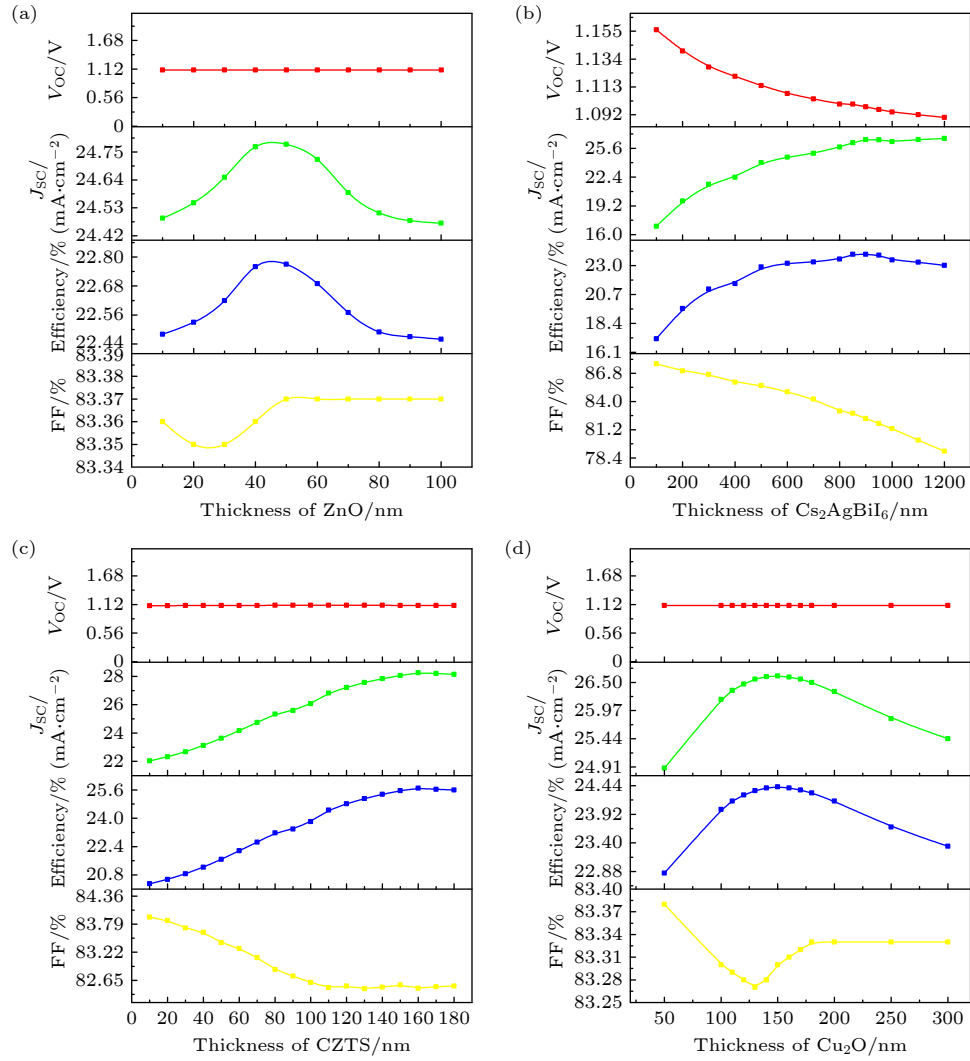


图 10 (a) 电子传输层 ZnO、(b) 钙钛矿层 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 、双空穴传输层 (c) CZTS 和 (d) Cu_2O 厚度对钙钛矿太阳能电池 V_{OC} , J_{SC} , FF 和 PCE 的影响

Fig. 10. Effects of thicknesses of (a) electron transport layer ZnO, (b) perovskite layer $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$, (c) hole transport layer I CZTS, (d) hole transport layer II Cu_2O on V_{OC} , J_{SC} , FF and PCE of dual HTLs perovskite solar cell.

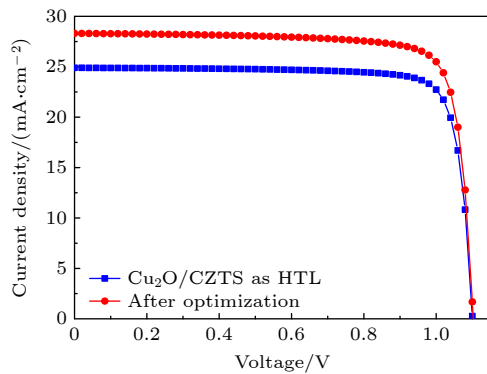


图 11 基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CZTS}$ 钙钛矿太阳能电池优化前后 $J-V$ 参数曲线

Fig. 11. $J-V$ parameter curves before and after optimization of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CZTS}$ dual HTLs perovskite solar cell based on $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$.

3.3 温度、浓度和迁移率对太阳能电池器件的影响

研究了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CZTS}$ 太阳能电池双空穴传输层的掺杂浓度对性能的影响, 如图 12 所示. 为了找到最佳浓度, Cu_2O 层和 CZTS 层的浓度均从 10^{12} cm^{-3} 变化到 10^{20} cm^{-3} . 掺杂浓度决定了界面电场强度, 从而影响电荷分离效率. 从图 12 可看出, 开路电压随着 CZTS 层掺杂浓度增加而增加, Cu_2O 浓度对开路电压的影响很小. 当 CZTS 层的浓度恒定时, 双空穴传输层太阳能电池的短路电流密度随着 Cu_2O 层掺杂浓度的降低而降低. 当 Cu_2O 浓度恒定时, 适当增加 CZTS 层掺杂浓度可以提高 PSC 的短路电流密度. 性能的变化趋势与短路

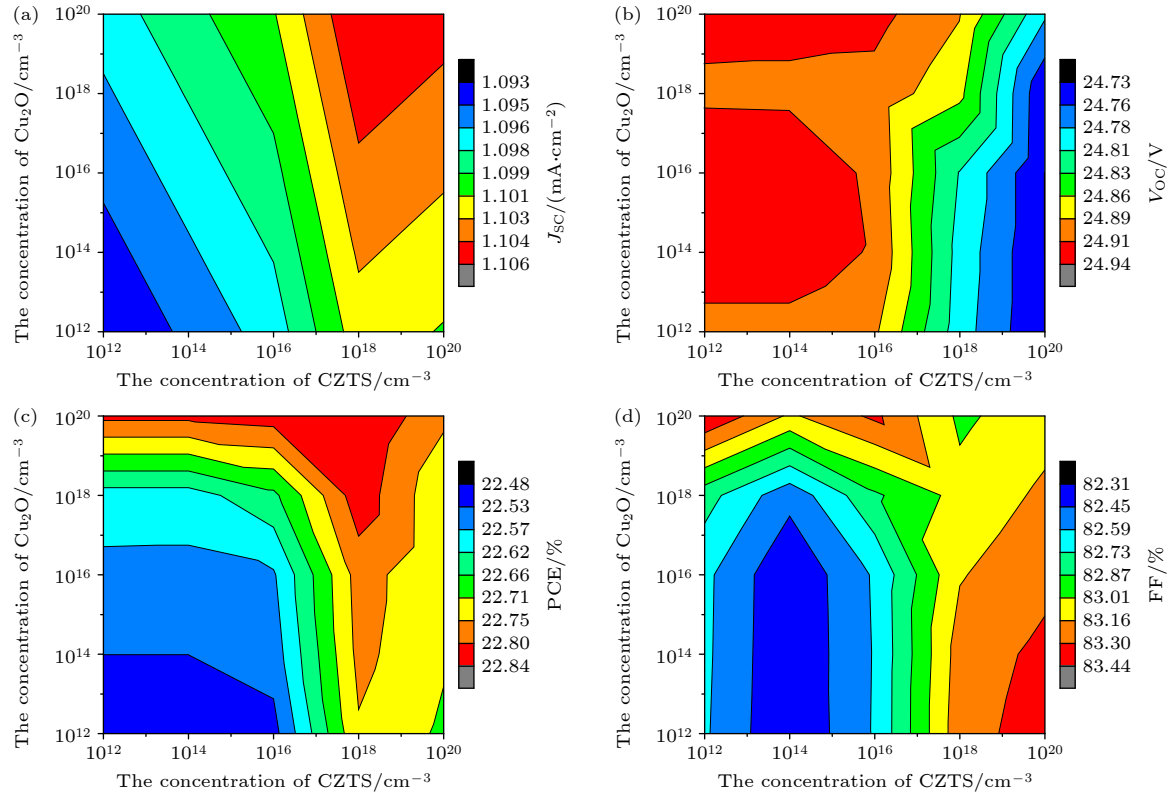

 图 12 空穴传输层 CZTS 和 Cu_2O 浓度对 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 钙钛矿太阳能电池的 (a) J_{SC} , (b) V_{OC} , (c) PCE 和 (d) FF 的影响

Fig. 12. Effects of the concentrations of the CZTS and Cu_2O on (a) J_{SC} , (b) V_{OC} , (c) PCE and (d) FF of the $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ perovskite solar cell.

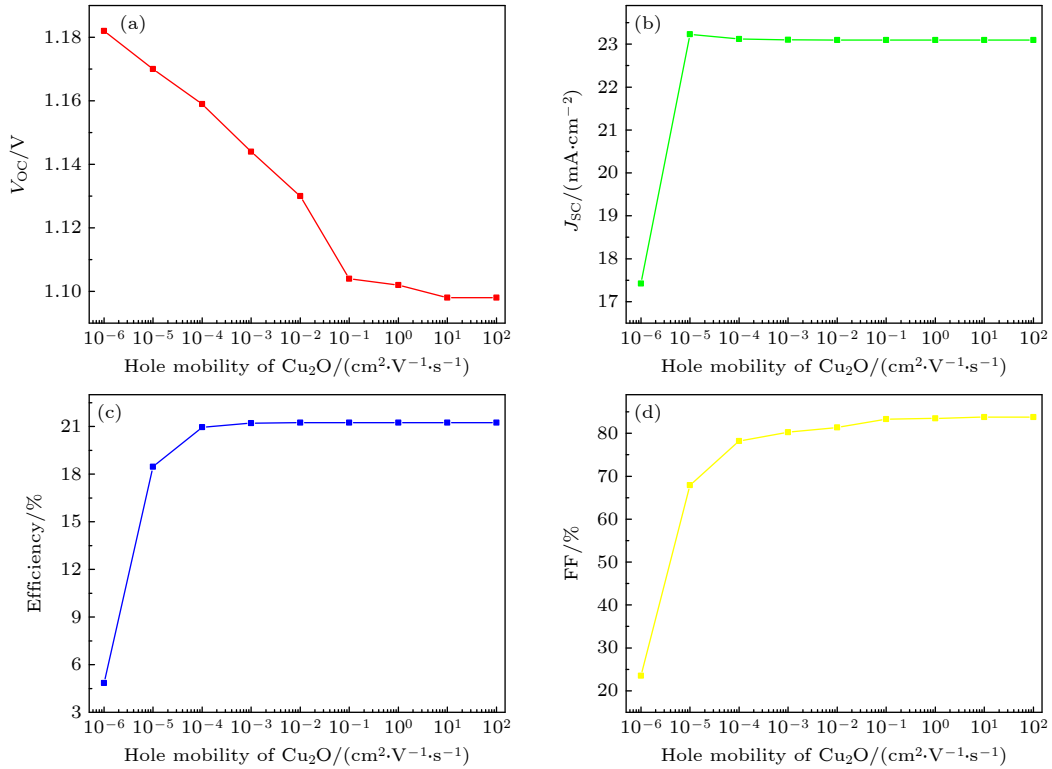


图 13 电池输出参数随 HTL 空穴迁移率的变化

Fig. 13. Variations of solar cell output parameters with HTL hole mobility.

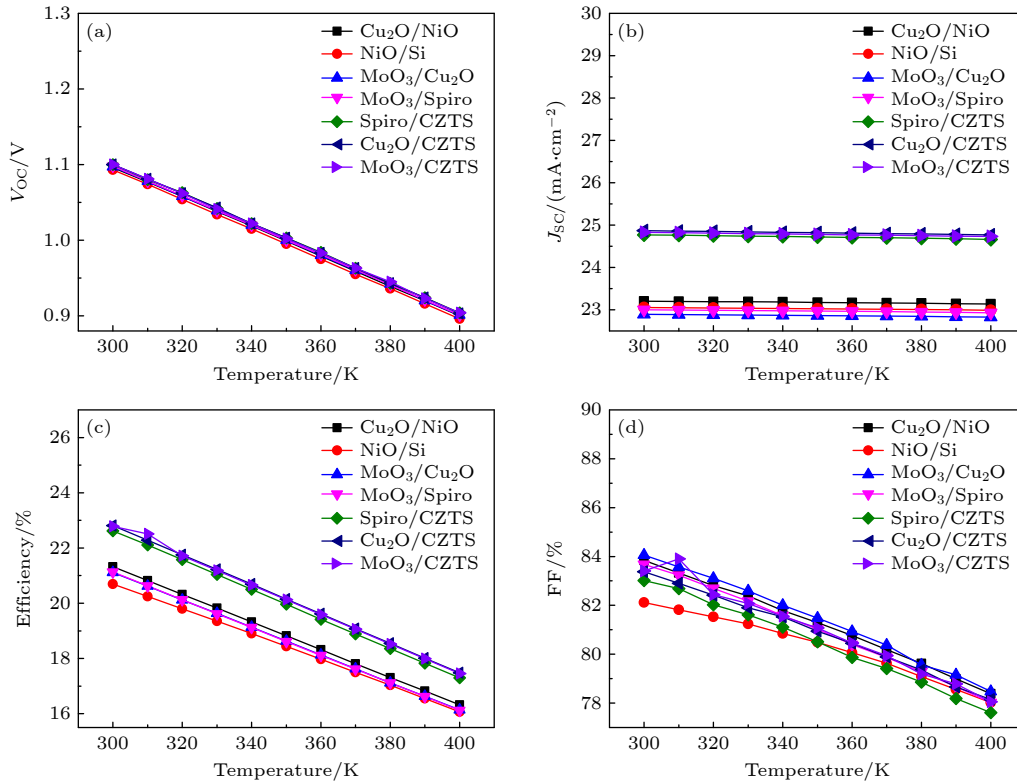


图 14 温度对 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 钙钛矿太阳能电池的 (a) V_{OC} , (b) J_{SC} , (c) PCE 和 (d) FF 的影响

Fig. 14. Effects of the temperature on (a) J_{SC} , (b) V_{OC} , (c) PCE and (d) FF of the $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ perovskite solar cell.

电流密度相似. 我们发现, 当 Cu_2O 层掺杂浓度为 10^{18} cm^{-3} , CZTS 层掺杂浓度为 10^{18} cm^{-3} 时, 太阳能电池的 PCE 显示最大值.

分析了迁移率对 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 电池的影响, 如图 13 所示, 随着空穴传输层的空穴迁移率提高, 开路电压显现出下降的趋势, 但变化趋势很小, 而太阳能电池的效率和短路电流密度均大幅提高, 可见空穴迁移率的提高, 提升了电荷传输效率, 不仅提高了电池的输出效率, 还直接决定了填充因子的高低. 当空穴迁移率超过 $10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 时, 电池效率趋于稳定值, 但当空穴迁移率低于 $10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 时, 电池输出性能会急剧下降.

同时, 为了更好地了解不同双空穴传输层组合的太阳能电池在较高温度下的性能, 这对实际应用尤为重要, 测量了电池器件在 300—400 K 温度范围内的性能变化. 如图 14(a) 所示, 所有太阳能电池器件的开路电压 (V_{OC}) 都随着温度的升高而显著降低. V_{OC} 的减少归因于饱和电流的增加, 这是由于固有载流子浓度随着温度的升高而变化, 从而导致更高的复合速率. 此外, 温度升高对所有 PSC 的短路电流密度 (J_{SC}) 的影响可以忽略不计 (图 14(b)). 图 14(c) 和图 14(d) 则表明, 除了使用 MoO_3/CZTS

双 HTL 的电池器件的 PCE 和 FF 在达到 320 K 的温度之前略有增加外, 其他都有所下降.

4 结 论

本文在 Silvaco ATLAS 模拟平台上分析了具有双空穴传输层的 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 钙钛矿太阳能电池的性能. 结果表明, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 和 NiO/Si 双空穴传输层结构可以降低载流子复合率, 有效地提高短路电流密度和光伏器件的光电性能. 采用单元素优化方法对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CZTS}$ 双空穴传输层太阳能电池中每层材料的厚度进行了优化, 并采用正交实验进行了进一步优化. 当 ZnO , $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$, Cu_2O 和 CZTS 的厚度分别为 40 nm, 850 nm, 140 nm 和 150 nm 时, 双空穴传输层太阳能电池的光电转换效率提升到了 25.62%. 这项工作促进了未来太阳能电池器件的优化和光伏性能的提高, 旨在为实现高效无铅无机钙钛矿太阳能电池提供参考.

参考文献

- [1] Hasan S A U, Zahid M A, Park S, Yi J 2024 *Sol. RRL* **8** 2300967
- [2] Cheng M, Jiang J, Yan C, Lin Y, Mortazavi M, Kaul A B,

- Jiang Q 2024 *Nanomaterials* **14** 391
- [3] Liu H R, Zhang Z H, Yang F, Yang J E, Grace A N, Li J M, Tripathi S, Jain S M 2021 *Coatings* **11** 1045
- [4] Machin A, Marquez F 2024 *Materials* **17** 1165
- [5] Wan T T, Zhu A K, Guo Y M, Wang C C 2017 *Mater. Rev.* **31** 16 (in Chinese) [万婷婷, 朱安康, 郭友敏, 汪春昌 2017 *材料导报* **31** 16]
- [6] Zhai M, Chen C, Cheng M 2023 *Sol. Energy* **253** 563
- [7] Meyer E, Mutukwa D, Zingwe N, Taziwa R 2018 *Metals* **8** 667
- [8] Yuan Y, Yan G, Hong R, Liang Z, Kirchartz T 2022 *Adv. Mater.* **34** 2108132
- [9] Zhao X G, Yang J H, Fu Y, Yang D, Xu Q, Yu L, Wei S H, Zhang L 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 2630
- [10] Ji F, Boschloo G, Wang F, Gao F 2023 *Sol. RRL* **7** 2201112
- [11] chrafi Y, Al Hattab M, Rahmani K 2023 *J. Alloys Compd.* **960** 170650
- [12] Amraoui S, Feraoun A, Kerouad M 2022 *Inorg. Chem. Commun.* **140** 109395
- [13] Slavney A H, Hu T, Lindenberg A M, Karunadasa H I 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 2138
- [14] Huang Q, Liu J, Qi F, Pu Y, Zhang N, Yang J, Liang Z, Tian C 2023 *J. Environ. Chem. Eng.* **11** 109960
- [15] Creutz S E, Crites E N, De Siena M C, Gamelin D R 2018 *Nano Lett.* **18** 1118
- [16] Rehman M A, Ur Rehman J, Tahir M B 2023 *J. Phys. Chem. Solids* **181** 111443
- [17] Yadav S C, Srivastava A, Manjunath V, Kanwade A, Devan R S, Shirage P M 2022 *Mater. Today Phys.* **26** 100731
- [18] Volonakis G, Filip M R, Haghighirad A A, Sakai N, Wenger B, Snaith H J, Giustino F 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 1254
- [19] Igbari F, Wang R, Wang Z K, Ma X J, Wang Q, Wang K L, Zhang Y, Liao L S, Yang Y 2019 *Nano Lett.* **19** 2066
- [20] Hossain M K, Samajdar D P, Das R C, Arnab A A, Rahman M F, Rubel M H K, Islam M R, Bencherif H, Pandey R, Madan J, Mohammed M K A 2023 *Energy Fuels* **37** 3957
- [21] Alla M, Manjunath V, Choudhary E, Samtham M, Sharma S, Shaikh P A, Rouchdi M, Fares B 2023 *Phys. Status Solidi A* **220** 2200642
- [22] Zarabinia N, Rasuli R 2021 *Energy Sources Part A* **43** 2443
- [23] Chen Q M, Ni Y, Dou X M, Yoshinori Y 2022 *Crystals* **12** 68
- [24] Azadinia M, Ameri M, Ghahrizani R T, Fathollahi M 2021 *Mater. Today Energy* **20** 100647
- [25] Yoon S, Kim H, Shin E Y, Bae I G, Park B, Noh Y Y, Hwang I 2016 *Org. Electron.* **32** 200
- [26] Chen G S, Chen Y C, Lee C T, Lee H Y 2018 *Sol. Energy* **174** 897
- [27] Dahal B, Rezace M D, Gotame R C, Li W 2023 *Mater. Today Commun.* **36** 106846
- [28] Kim D I, Lee J W, Jeong R H, Nam S H, Hwang K H, Boo J H 2019 *Surf. Coat. Technol.* **357** 189
- [29] Chen Y, Zhang M, Li F Q, Yang Z Y 2023 *Coatings* **13** 644
- [30] Islam T, Jani R, Amin S M A, Shorowordi K M, Nishat S S, Kabir A, Taufique M F N, Chowdhury S, Banerjee S, Ahmed S 2020 *Comput. Mater. Sci.* **184** 109865
- [31] Anoop K M, Ahipa T N 2023 *Sol. Energy* **263** 111937
- [32] Kumar A 2021 *Superlattices Microstructure* **153** 106872
- [33] Hossain M K, Arnab A A, Das R C, Hossain K M, Rubel M H K, Rahman M F, Bencherif H, Emetere M E, Mohammed M K A, Pandey R 2022 *RSC Adv.* **12** 34850
- [34] Bhattacharai S, Hossain M K, Pandey R, Madan J, Samajdar D P, Rahman M F, Ansari M Z, Amami M 2023 *Energy Fuels* **37** 10631

Theoretical analysis and performance optimization of Cs₂AgBiI₆ solar cells with dual hole transport layers

WANG Jiwei¹⁾ TIAN Hanmin^{1)2)†} WANG Yuerong¹⁾ CAO Rui¹⁾ XU Wu¹⁾

¹⁾ (School of Electronics and Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

²⁾ (Tianjin Key Laboratory of Electronic Materials and Device, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

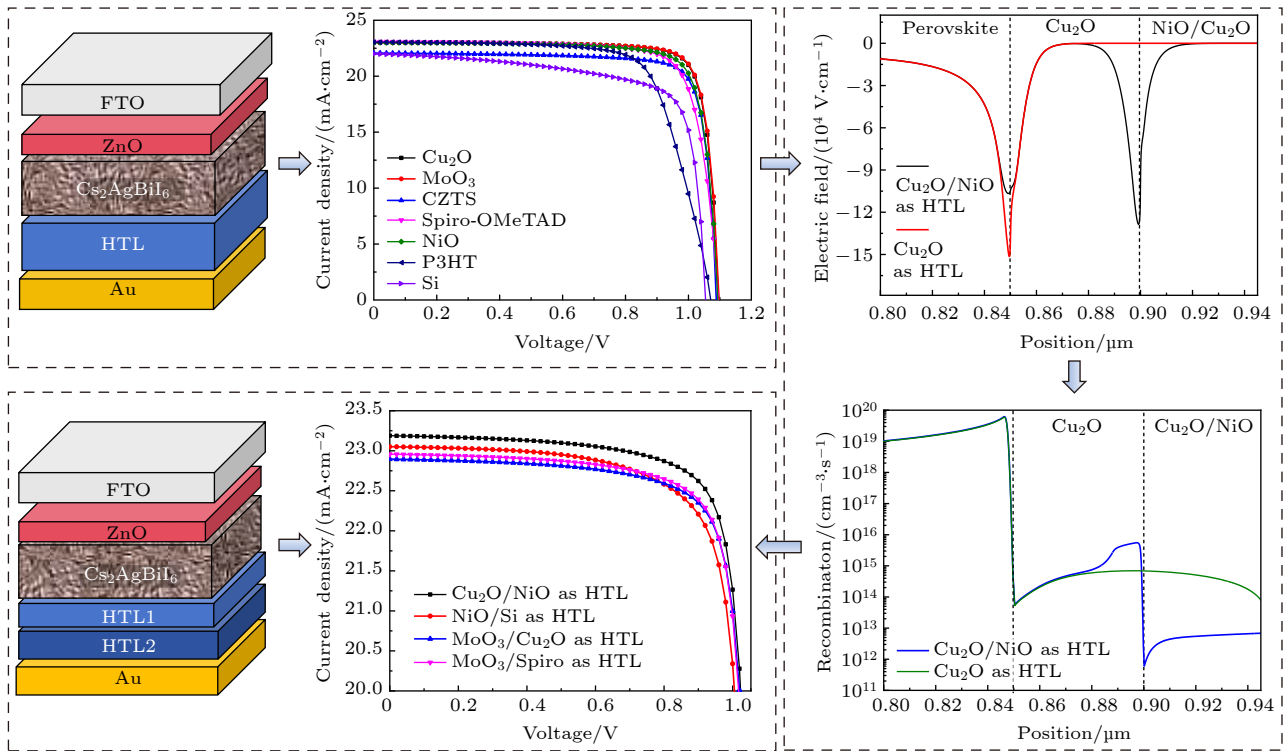
(Received 26 September 2024; revised manuscript received 4 December 2024)

Abstract

Double perovskite materials have received significant attention in the photovoltaic field due to their low cost, environmental friendliness, and lead-free composition, which make them ideal candidates for next-generation solar cell applications. In this work, the photovoltaic performance of solar cells using Cs₂AgBiI₆ as the light-absorbing layer is systematically investigated through simulations using Silvaco ATLAS software. Based on the previously reported single hole transport layer device architecture, namely ITO/ZnO/Cs₂AgBiI₆/HTL/Au, a new dual hole transport layer structure ITO/ZnO/Cs₂AgBiI₆/HTL1/HTL2/Au is proposed. Different dual hole transport layer combinations are explored, and their influence on the internal physical mechanism and the device performance are analyzed and optimized in detail. The simulation results show that

† Corresponding author. E-mail: tianhanmin@hebut.edu.cn

the devices using $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ and NiO/Si respectively as dual hole transport layer significantly improve charge extraction and generate a negative electric field at the interface, thereby reducing recombination losses and accelerating the transport of hole carriers. These two configurations exhibit substantially higher efficiencies than those configurations with a single hole transport layer, confirming the advantages of the dual hole transport layer structure. Additionally, devices using $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CZTS}$ and MoO_3/CZTS as dual hole transport layer show better performance than the reference structure using Spiro-OMeTAD/CZTS, indicating the potential for further improvement by optimizing material selection and layer properties. Of the various dual hole transport layer combinations tested, the structure utilizing $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CZTS}$ achieves the highest simulated power conversion efficiency (PCE) of 22.85%. By optimizing the thickness of each functional layer, the efficiency can be further increased to 25.62%, and the optimal layer thickness is determined to be 40 nm for ZnO , 850 nm for $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$, 140 nm for Cu_2O , and 150 nm for CZTS. Furthermore, the effects of environmental and material parameters, such as temperature and hole transport layer doping concentration, on device performance are investigated. This study lays a theoretical foundation for the design and enhancement of double perovskite solar cells. By demonstrating the potential that the dual hole transport layer structures can significantly improve device efficiency, their value in advancing environmentally friendly and lead-free photovoltaic technologies becomes very prominent. The insights gained from this research pave the way for developing high-performance double perovskite solar cells with optimized architectures and material properties.



Keywords: double perovskite solar cell, dual hole transport layers, photoelectric conversion efficiency, optimization

PACS: 88.40.hj, 88.40.H-, 88.40.fc

DOI: 10.7498/aps.74.20241361

CSTR: 32037.14.aps.74.20241361

$\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ 双空穴传输层太阳能电池的分析与优化

王纪伟 田汉民 王月荣 曹蕊 许武

Theoretical analysis and performance optimization of $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ solar cells with dual hole transport layers

WANG Jiwei TIAN Hanmin WANG Yuerong CAO Rui XU Wu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 038802 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241361

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241361>

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

$\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{Br}_6$ 钙钛矿太阳能电池的优化设计

Optimal design of $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{Br}_6$ perovskite solar cells

物理学报. 2024, 73(2): 028802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231299>

锡基钙钛矿太阳能电池载流子传输层的探讨

Carrier transport layers of tin-based perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(3): 038801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201219>

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>

基于 SnO_2 :DPEPO混合电子传输层的钙钛矿太阳能电池性能研究

Performance of perovskite solar cells based on SnO_2 :DPEPO hybrid electron transport layer

物理学报. 2024, 73(19): 198401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240827>

在空穴传输层聚(3-己基噻吩)中添加1,8-二碘辛烷改善碳基钙钛矿太阳能电池的性能

Improvement in performance of carbon-based perovskite solar cells by adding 1,8-diiodooctane into hole transport layer 3-hexylthiophene

物理学报. 2021, 70(19): 198403 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210586>

低温制备 SnO_2 电子传输层用于钙钛矿太阳能电池

Low-temperature preparation of SnO_2 electron transport layer for perovskite solar cells

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