

基于n-MAGeI₃/p-MAGeI₃同质结的高效钙钛矿太阳能电池模拟研究

赵贺彤 王世茂 武豪 侯显

Simulation research of high efficiency perovskite solar cells based on n-MAGeI₃/p-MAGeI₃ homojunction

ZHAO Hetong, WANG Shimao, WU Hao, HOU Xian

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241106.006>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

溶液法合成的功能无机材料氧化镍对钙钛矿太阳能电池光电性能的影响

Effect of the functional inorganic material nickel oxide synthesized by solution method on the photoelectric performance of perovskite solar cells

复合材料学报. 2022, 39(5): 1967–1975 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210426.001>

高效率双结钙钛矿叠层太阳能电池研究进展

Research progress of high-efficiency double-junction perovskite tandem solar cells

复合材料学报. 2023, 40(2): 726–740 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220923.002>

转移法制备顶电极在钙钛矿太阳能电池中的应用

Application of transferred top electrode in perovskite solar cells

复合材料学报. 2022, 39(5): 1924–1936 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211215.001>

铅卤钙钛矿太阳能电池界面工程的近期进展

Recent progress of interface engineering for lead halide perovskite solar cells

复合材料学报. 2022, 39(5): 1937–1955 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220303.001>

不同生物质来源的多孔碳复合碳电极在钙钛矿太阳能电池中的应用

Application of porous carbon composite carbon electrodes from different biomass sources in perovskite solar cells

复合材料学报. 2022, 39(5): 1956–1966 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211209.001>

倒置结构全无机钙钛矿太阳能电池的界面层研究进展

Recent progress of interfacial layers for inverted inorganic perovskite solar cells

复合材料学报. 2022, 39(5): 1859–1869 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

基于 n-MAGeI₃/p-MAGeI₃ 同质结的高效钙钛矿太阳能电池模拟研究



分享本文

赵贺彤, 王世茂, 武豪, 侯显*

(兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃省新能源材料与器件技术创新中心, 兰州 730050)

摘要: 在保证光电转换效率和稳定性的前提下, 减少或替代铅的使用是钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 绿色发展的重要任务。本文设计了一种以 n 型甲基铵碘化锗/p 型甲基铵碘化锗 (n-CH₃NH₃GeI₃/p-CH₃NH₃GeI₃, n-MAGeI₃/p-MAGeI₃) 锗基钙钛矿同质结为光吸收层, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 和甲基溴化铵锡 (CH₃NH₃SnBr₃, MASnBr₃) 分别为电子传输层 (ETL) 和空穴传输层 (HTL) 结构的钙钛矿太阳能电池。采用 SCAPS-1D 软件模拟研究了该器件的光电性能, 发现 n-MAGeI₃/p-MAGeI₃ 同质结钙钛矿光吸收层的光生载流子解离性能优于单层 MAGeI₃ 钙钛矿的。Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 作为 ETL 比传统 TiO₂ 有更加匹配的能级位置, MASnBr₃ 作为 HTL 不仅可以起到空穴传输作用, 还可以补充吸收钙钛矿层未吸收完的光子进而产生电子空穴对, 从而提升电池的光电性能。对器件结构与缺陷密度进行优化后, 得到开路电压 V_{OC} =1.9069 V, 短路电流密度 J_{SC} =15.1388 mA/cm², 填充因子 FF=88.69%, 光电转换效率 (PCE)=25.60% 的光电性能, 优于对比器件 TiO₂/MAGeI₃/2,2',7,7'-四 [N,N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9,9'-螺二芴 (Spiro-OMeTAD) 23.47% 的 PCE 和 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/MAGeI₃/MASnBr₃ 器件 25.33% 的 PCE。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 同质结; SCAPS-1D; 结构优化; 光电性能

中图分类号: TM914.4; TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)08-4499-09

Simulation research of high efficiency perovskite solar cells based on n-MAGeI₃/p-MAGeI₃ homojunction

ZHAO Hetong, WANG Shimao, WU Hao, HOU Xian*

(Gansu Provincial New Energy Materials and Devices Technology Innovation Center, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: It is an important task for the future green development of perovskite solar cells (PSCs) to reducing or replacing the use of lead (Pb) with the premise of ensuring the power conversion efficiency (PCE) and stability. Herein, a PSCs hired a germanium-based n-methylammonium germanium iodide/p-methylammonium germanium iodide (n-MAGeI₃/p-MAGeI₃) perovskite homojunction as light absorbing layer, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S as electron transport layer (ETL) and methylammonium tin bromide (MASnBr₃) as hole transport layer (HTL) was designed. SCAPS-1D software was used to simulate the photoelectric performance of the device. It was found that the n-MAGeI₃/p-MAGeI₃ homojunction structure show a superior photo-carriers dissociation and transportation than the single MAGeI₃ absorb layer. The use of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S as an ETL has a more matched energy level position than traditional TiO₂ ETL. The MASnBr₃ HTL can realize the dual functions of hole transportation and supplement absorb the

收稿日期: 2024-08-23; 修回日期: 2024-10-14; 录用日期: 2024-10-26; 网络首发时间: 2024-11-07 15:47:23

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241106.006>

基金项目: 兰州理工大学红柳优秀青年人才支持项目 (062210); 兰州理工大学博士科研启动基金 (061806); 国家自然科学基金地区科学基金项目 (52462033)

Hongliu Distinguished Young Talent Support Program Project of Lanzhou University of Technology (062210); Doctoral Scientific Research Foundation of Lanzhou University of Technology (061806); Regional Project of National Natural Science Foundation of China (52462033)

通信作者: 侯显, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高性能、大面积钙钛矿太阳能电池材料与器件研究 E-mail: houx@lut.edu.cn

引用格式: 赵贺彤, 王世茂, 武豪, 等. 基于 n-MAGeI₃/p-MAGeI₃ 同质结的高效钙钛矿太阳能电池模拟研究 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(8): 4499-4507. ZHAO Hetong, WANG Shimao, WU Hao, et al. Simulation research of high efficiency perovskite solar cells based on n-MAGeI₃/p-MAGeI₃ homojunction[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(8): 4499-4507(in Chinese).

unabsorbed photons of the perovskite layer to generate electron-hole pairs, and thus improving the device performance. After optimization of the device structure and defect density of perovskite layer, we got a high-performance germanium-based PSCs with a voltage open circuit (V_{OC}) of 1.9069 V, short circuit current density (J_{SC}) of 15.1388 mA/cm², fill factor (FF) of 88.69% and photoelectric conversion efficiency (PCE) of 25.60%. While the control device with the TiO₂/MAGeI₃/2,2',7,7'-tetra[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) structure only show a PCE of 23.47%, and the Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/MAGeI₃/MASnBr₃ device show a PCE of 25.33%.

Keywords: perovskite solar cells; homojunction; SCAPS-1D; structural optimization; photoelectric properties

钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 的光电转换效率 (PCE) 已经超过 26%^[1], 是当前光伏领域的研究热点。然而, 目前已得到的高效 PSCs 大多基于 CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃)、HC(NH₂)₂PbI₃ (FAPbI₃)、CsPbI₃ 等含铅钙钛矿。最近的研究表明, 以 MAPbI₃、FAPbI₃、(CH₃NH₃)_{0.1}(HC(NH₂)₂)_{0.9}Pb_{0.85}Sr_{0.15}I₃ (MA_{0.1}FA_{0.9}Pb_{0.85}Sr_{0.15}I₃) 分别作为吸收层, 其模拟光电转换效率最高可达 25.20%^[2]、27.49%^[3]、29%^[4], 虽然已经取得较高的 PCE, 但其光吸收层均含 Pb²⁺, 这与太阳能电池的绿色发展理念不符^[5]。因此, 研究无铅高效钙钛矿光吸收材料也是当前 PSCs 研究的一个重要方向。

为了改善无铅或少铅钙钛矿中载流子的输运特性, 通过匹配两种或多种无铅 (少铅) 钙钛矿形成异质结或同质结, 从而提升 PSCs 的光电转换效率。如构建的无铅异质结钙钛矿 (HC(NH₂)₂SnI₃ (FASnI₃)/CsSnI₃) 光吸收层表现出更好的光吸收能力, 且异质结的内建电场^[6]促进了光诱导电荷的定向运动, 降低了载流子复合损失, 从而提升器件的 PCE^[7]。

此外, 电子传输材料与空穴传输材料的特性对 PSCs 的性能也有非常大的影响。常用的 TiO₂ 由于需要高温退火处理及其较强的光催化性能, 不是理想的电子传输材料。而经典的 Spiro-OMeTAD 空穴传输材料由于造价昂贵、需要添加剂、稳定性差等问题, 也一直困扰着 PSCs 的发展^[8-10]。因此, 寻求新的电子/空穴传输材料显得尤为重要。考虑到载流子的高效解离与输运, 对电子传输材料来说, 应选择导带底 (CB) 水平且迁移率较高的材料。而对于空穴传输材料来说, 由于其价带顶 (VB) 一般高于钙钛矿, 在钙钛矿/空穴传输层 (HTL) 界面形成较大能带差, 不利于载流子输运导致电池性能下降。对此, 应选择 VB 低于钙钛矿的空穴传输材料^[11]。

针对上述考虑, 本文设计了一种以 n-CH₃NH₃GeI₃/p-CH₃NH₃GeI₃ (n-MAGeI₃/p-MAGeI₃) 锗基钙钛矿同质结为光吸收层的 PSCs。运用

SCAPS-1D 软件对比研究了不同材料作为电子传输层 (ETL) 和 HTL 对钙钛矿太阳能电池器件性能的影响。对 n-MAGeI₃/p-MAGeI₃ 同质结光吸收层中的缺陷密度及载流子行为进行了优化, 并对 CH₃NH₃SnBr₃ (MASnBr₃) 基 HTL 的光吸收和空穴传输的双重功能进行了分析论证。

1 实验材料及方法

1.1 SCAPS-1D 软件介绍

SCAPS-1D 软件通过解析静电势能与电荷分布的内在联系, 精确描绘了太阳能电池内部复杂的光电转换机制, 包括载流子运动、缺陷交互及其对电池性能的综合影响^[12]。

在该软件中, 太阳能电池的性能是通过求解泊松方程、电子连续性方程和空穴连续性方程来实现的, 具体方程如下。

泊松方程:

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

空穴连续性方程:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G_p - R_p \quad (2)$$

电子连续性方程:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G_n - R_n \quad (3)$$

其中: q 是电荷; ε 是介电常数; V 是电势; $p(x)$ 是自由空穴浓度; $n(x)$ 是自由电子浓度; $N_D^+(x)$ 是电离供体浓度; $N_A^-(x)$ 是电离受体浓度; $p_t(x)$ 是空穴阱密度; $n_t(x)$ 是电子阱密度; J_n 是电子的电流密度; J_p 是空穴的电流密度; G_n 是电子产生率; G_p 为空穴生成率; R_n 为电子的复合速率; R_p 为空穴的复合速率; t 为时间; n 为自由电子浓度。

1.2 ETL 与 HTL 材料的设计

为了说明不同的 ETL 与 HTL 材料对器件产生的影响, 对照器件的 ETL 与 HTL 分别选用常用的

TiO₂ 与 C₈₁H₆₈N₄O₈ (Spiro-OMeTAD); 实验器件以 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 为 ETL, MASnBr₃ 为 HTL。

1.3 光吸收层的设计

以 MAGeI₃ 锗基钙钛矿光吸收层为对照器件, 以 n-MAGeI₃/p-MAGeI₃ 同质结构的锗基钙钛矿光吸收层为实验器件, 具体参数如表 1^[11, 13]、表 2^[13-15] 所示。

表 1 用于模拟钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 性能的实验材料参数

	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_D/cm^{-3}	N_A/cm^{-3}	N_t/cm^{-3}	Thickness/ nm	Ref.
Cd _{0.5} Zn _{0.5} S (ETL)	2.8	3.8	10	10 ¹⁸	10 ¹⁸	100	25	10 ¹⁷	0	10 ¹⁴	200	[11]
n-MAGeI ₃	1.9	3.98	10	10 ¹⁶	10 ¹⁵	162	101	10 ¹⁵	0	10 ¹⁴	480	[13]
p-MAGeI ₃	1.9	3.98	10	10 ¹⁶	10 ¹⁵	162	101	0	10 ¹⁷	10 ¹⁴	60	[13]
MASnBr ₃ (HTL)	2.15	3.39	8.2	10 ¹⁸	10 ¹⁸	1.6	1.6	0	10 ¹⁸	10 ¹⁴	200	[11]

Notes: E_g is the bandgap; χ is the electron affinity; ϵ_r is the dielectric permittivity; N_C is the conduction band (CB) effective density of states; N_V is the valence band (VB) effective density of states; μ_n is the electron mobility; μ_p is the hole mobility; N_D is the shallow uniform donor density; N_A is the shallow uniform acceptor density; N_t is the total density; ETL is the electron transport layer; HTL is the hole transport layer; n-MAGeI₃ is n-methylammonium germanium iodide; p-MAGeI₃ is p-methylammonium germanium iodide; MASnBr₃ is methylammonium tin bromide.

表 2 用于模拟 PSCs 性能的对照材料参数

Table 2 Control material parameters to simulate PSCs performance

	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_D/cm^{-3}	N_A/cm^{-3}	N_t/cm^{-3}	Thickness/ nm	Ref.
TiO ₂ (ETL)	3.2	4	19	2×10 ¹⁸	2×10 ¹⁹	0.2	0.1	3×10 ¹⁹	0	10 ¹⁴	200	[13]
MAGeI ₃	1.9	3.98	10	1.0×10 ¹⁶	1.0×10 ¹⁶	1.62×10 ⁵	1.01×105	10 ⁹	10 ⁹	10 ¹⁴	540	[14]
Spiro-OMeTAD (HTL)	3	2.45	3	2.2×10 ¹⁸	1.9×10 ¹⁹	2×10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁴	0	10 ¹⁸	10 ¹⁴	200	[13]
FTO	3.5	4	9	2.2×10 ¹⁸	1.8×10 ¹⁹	20	10	10 ¹⁹	0	10 ¹⁴	50	[15]

Notes: Spiro-OMeTAD—C₈₁H₆₈N₄O₈; FTO—Fluorine-doped tin oxide.

2 结果与讨论

2.1 不同结构对器件性能的影响

采用表 1 和表 2 中所列出的 ETL、吸光层及 HTL 材料分别组装了氟掺杂氧化锡 (FTO)/TiO₂/MAGeI₃/Spiro-OMeTAD/Pt、FTO/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/MAGeI₃/MASnBr₃/Pt 和 FTO/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/n-MAGeI₃/p-MAGeI₃/MASnBr₃/Pt 结构的器件, 模拟器件在 AM 1.5G 光照条件下的光电性能, 得到如图 1(a) 所示的电流密度-电压曲线 (J - V) 曲线。TiO₂/MAGeI₃/Spiro-OMeTAD 结构的器件得到 23.63% 的 PCE, 而 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 与 MASnBr₃ 分别作为 ETL 与 HTL 的器件中, 以单层 MAGeI₃ 为光吸收层的器件表现出 25.07% 的 PCE^[17], 以 n-MAGeI₃/p-MAGeI₃ 同质结作为吸光层的器件 PCE 提升至 25.34%, 具体参数见表 3。图 1(b) 为 3 种器件对应的量子效率 (QE) 曲线。基于 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 与 MASnBr₃ 传输层的器件 QE 峰值均接近 100%, 而 FTO/TiO₂/MAGeI₃/

1.4 金属电极的设计

以金属 Pt 为背电极, 其功函数为 5.7 eV^[16]。

1.5 结构优化

对 ETL 和 HTL 层厚度进行优化, 并对 p-n 同质结中 p 型与 n 型钙钛矿吸收层缺陷密度分别进行优化, 对比分析不同缺陷密度下对器件性能的影响。

Spiro-OMeTAD/Pt 器件的 QE 值明显较低, 究其原因, 可能与 MASnBr₃ 作为光吸收层增加光吸收有关, 也有可能与 n-MAGeI₃/p-MAGeI₃ 同质结利于光生载流子传输有关^[18-19]。

图 2(a) 所示的 AM 1.5G 光谱经 FTO、Cd_{0.5}Zn_{0.5}S、n-MAGeI₃/p-MAGeI₃ 依次吸收后, 剩余光谱如图 2(b) 所示, 在 520~800 nm 之间还有部分光未被吸收。而 MASnBr₃ 的禁带宽度 (E_g) 为 2.15 eV^[11], 恰好可吸收 520~577 nm 的太阳光谱。此外, MASnBr₃ 的价带 (VB) 能级低于 MAGeI₃ 钙钛矿^[11, 20], 可在钙钛矿/MASnBr₃ 界面处形成能量尖峰, 使载流子复合的活化能较高, 更利于空穴传输, 从而提高电池的光电转换效率^[21]。对此, MASnBr₃ 可实现有效吸收光子和促进空穴传输的双重功能^[22]。

图 3 为各器件的能带结构示意图。内置电位 V_{bi} 是由钙钛矿材料的导带最小值与电子的价带最

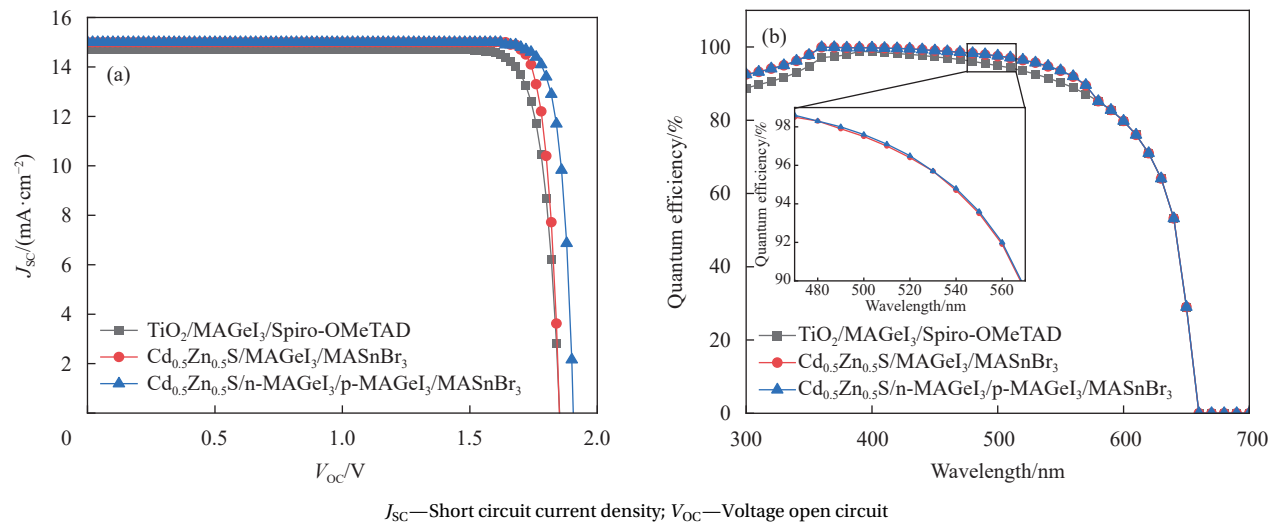


图1 电子传输层 (ETL) 与空穴传输层 (HTL) 的厚度均为 200 nm 时 3 种器件对应的电流密度-电压 (J - V) 曲线 (a) 和量子效率 (QE) 曲线 (b)

Fig. 1 Current density-voltage (J - V) curves (a) and quantum efficiency (QE) curves (b) corresponding to the three devices when the thickness of electron transport layer (ETL) and hole transport layer (HTL) are both 200 nm

表 3 3 种器件的光伏参数

Table 3 Photovoltaic parameters of three kinds of devices

	V_{OC}/V	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%
TiO ₂ /MAGeI ₃ /Spiro-OMeTAD	1.8529	14.7069	86.73	23.63
Cd _{0.5} Zn _{0.5} S/MAGeI ₃ /MASnBr ₃	1.8531	14.9888	90.25	25.07
Cd _{0.5} Zn _{0.5} S/n-MAGeI ₃ /p-MAGeI ₃ /MASnBr ₃	1.9066	14.9867	88.69	25.34

Notes: FF is the filling factor; PCE is the photoelectric conversion efficiency.

大值之间的能级差决定的，而开路电压 V_{OC} 与 V_{bi} 之间存在重要关系， V_{bi} 越高则 V_{OC} 越高^[14]。MAGeI₃ 对于 HTL(Cd_{0.5}Zn_{0.5}S) 来说具有更加匹配的能级，作为中间层可以调节势垒高度。TiO₂/MAGeI₃/Spiro-OMeTAD 器件的 V_{bi} 为 1.366 eV，与其他钙钛矿光吸收层相比显示出较低的 V_{bi} ^[23]。而 n-MAGeI₃ 和 p-MAGeI₃ 形成的 p-n 结产生的内建电场增大了势垒高度。因此，在 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/MAGeI₃/MASnBr₃ 和 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/n-MAGeI₃/p-MAGeI₃/MASnBr₃ 的情况下， V_{bi} 有所增加，分别达到 1.547 V 和 1.591 V。

综上所述，Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/MAGeI₃/MASnBr₃ 和 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/n-MAGeI₃/p-MAGeI₃/MASnBr₃ 结构相似，但由于 n-MAGeI₃ 和 p-MAGeI₃ 形成的 p-n 结会产生内建电场，使 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/n-MAGeI₃/p-MAGeI₃/MASnBr₃ 结构具有较高的 V_{bi} ，从而使器件表现出较好的光伏性能。

2.2 ETL 与 HTL 厚度对器件性能的影响

在 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/n-MAGeI₃/p-MAGeI₃/MASnBr₃ 器件中，研究 ETL 与 HTL 的厚度对器件性能的影响，结果如图 4 所示。在选定 HTL 厚度为 200 nm，改变 ETL 厚度时，发现 ETL 厚度对器件性能影响

不大。在选定 ETL 厚度为 200 nm 的情况下，通过 Lambert-Beer 定律 (如下式)^[24] 计算透过后光的强度：

$$S(\lambda) = S_0(\lambda) \exp\left(\sum_{i=1}^4 -a_{\text{mati}}(\lambda) d_{\text{mati}}\right)$$
 (4)

式中： $S_0(\lambda)$ 为 AM 1.5G 入射光的强度； $S(\lambda)$ 为透过光的强度； a_{mati} 为材料的吸收系数； d_{mati} 为给定器件层的厚度。计算可得，当 HTL 为 500 nm 时，器件可将剩余 520~577 nm 的光吸收完全，此时器件性能可从 25.17% 提升至 25.60%，因此 HTL 的最佳厚度应为 500 nm。详细参数见表 4 和表 5。

上述研究表明，在该器件中，HTL 厚度对器件的性能影响大于 ETL，且 ETL 与 HTL 最佳厚度应分别为 100 nm 与 500 nm。

2.3 钙钛矿光吸收层缺陷浓度对器件性能的影响

图 5 给出了 n-MAGeI₃ 与 p-MAGeI₃ 层不同的缺陷密度对器件性能的影响。图 5(a) 描述了在保持 p-MAGeI₃ 层缺陷密度为 10¹⁴ cm⁻³ 不变的情况下，器件光伏参数随 n-MAGeI₃ 缺陷密度的变化情况。当 n-MAGeI₃ 缺陷密度从 10¹⁸ cm⁻³ 下降到 10¹⁰ cm⁻³

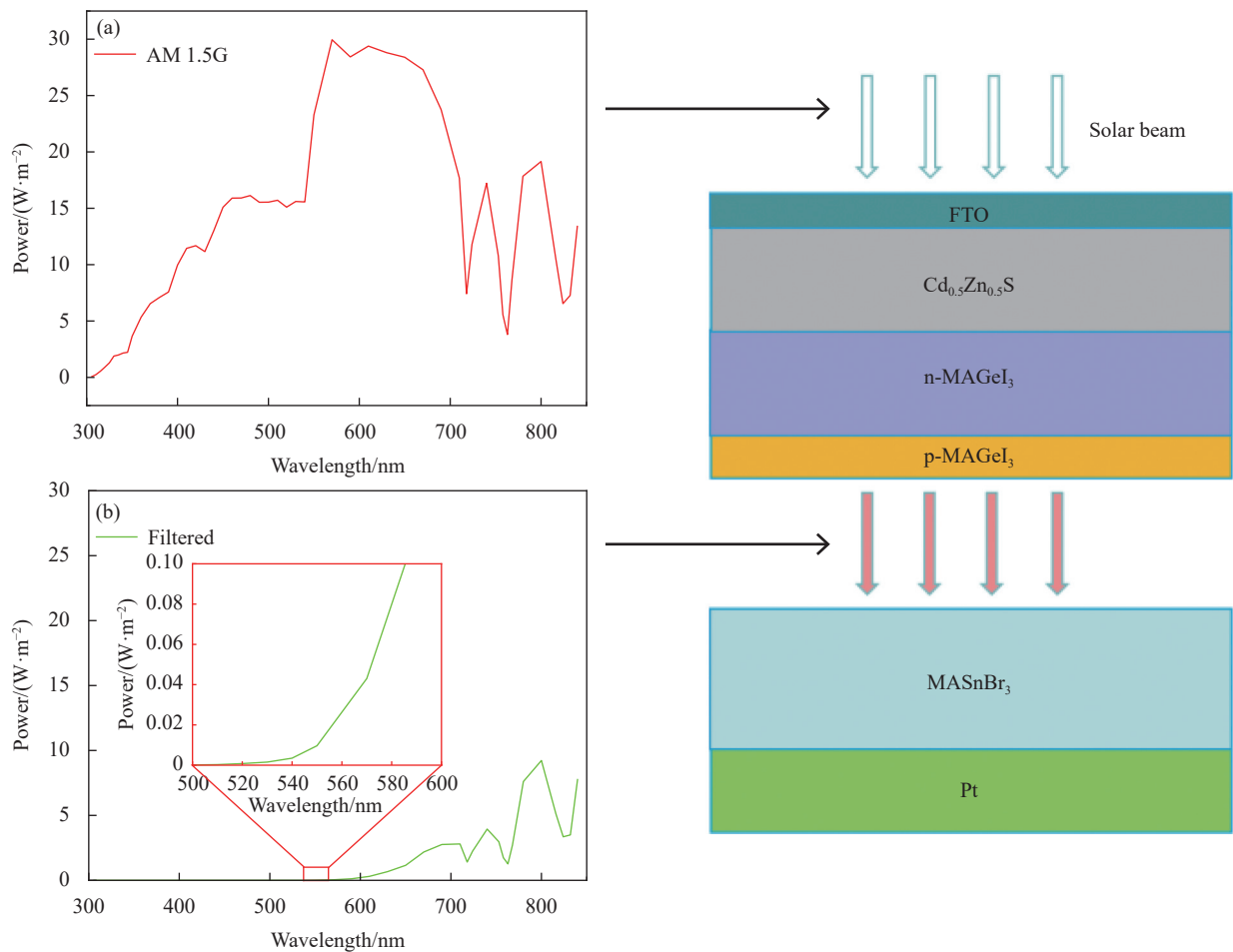
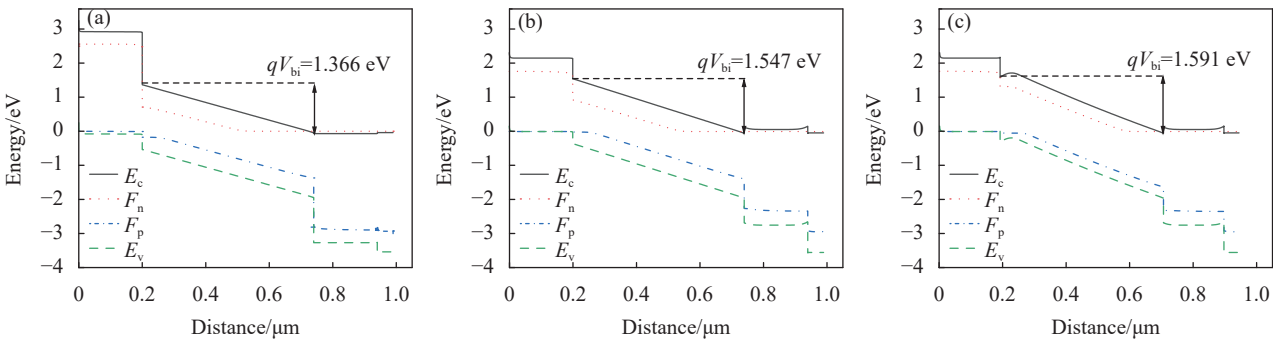


图2 (a) AM 1.5G 标准光谱；(b) 经过吸收层后的光谱
Fig. 2 (a) AM 1.5G standard spectrum; (b) Spectrum after the absorption layer



E_c is conduction band edge; F_n is quasi-fermi level for electrons; F_p is quasi-fermi level for holes; E_v is valence band edge; qV_{bi} is built-in potential energy
图3 3种器件结构所对应的能带图：(a) TiO₂/MAGeI₃/Spiro-OMeTAD；(b) Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/MAGeI₃/MASnBr₃；
(c) Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/n-MAGeI₃/p-MAGeI₃/MASnBr₃
Fig. 3 Energy band diagram corresponding to the three device structures: (a) TiO₂/MAGeI₃/Spiro-OMeTAD; (b) Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/MAGeI₃/MASnBr₃;
(c) Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/n-MAGeI₃/p-MAGeI₃/MASnBr₃

时， J_{SC} 从 14.80 mA/cm² 提升到 15.14 mA/cm²， V_{OC} 从 1.51 V 提升到了 1.96 V，FF 从 72.89% 提升到了 91.58%，PCE 从 16.30% 提升到了 27.15%。图 5(b) 描述了在保持 n-MAGeI₃ 层缺陷密度为 10¹⁴ cm⁻³

不变的情况下，器件光伏参数随 p-MAGeI₃ 缺陷密度的变化，当 p-MAGeI₃ 缺陷密度从 10¹⁸ cm⁻³ 下降到 10¹⁰ cm⁻³ 时，PCE 从 20.69% 提升到了 25.66%，发现 p-MAGeI₃ 层缺陷密度对器件性能的影响小

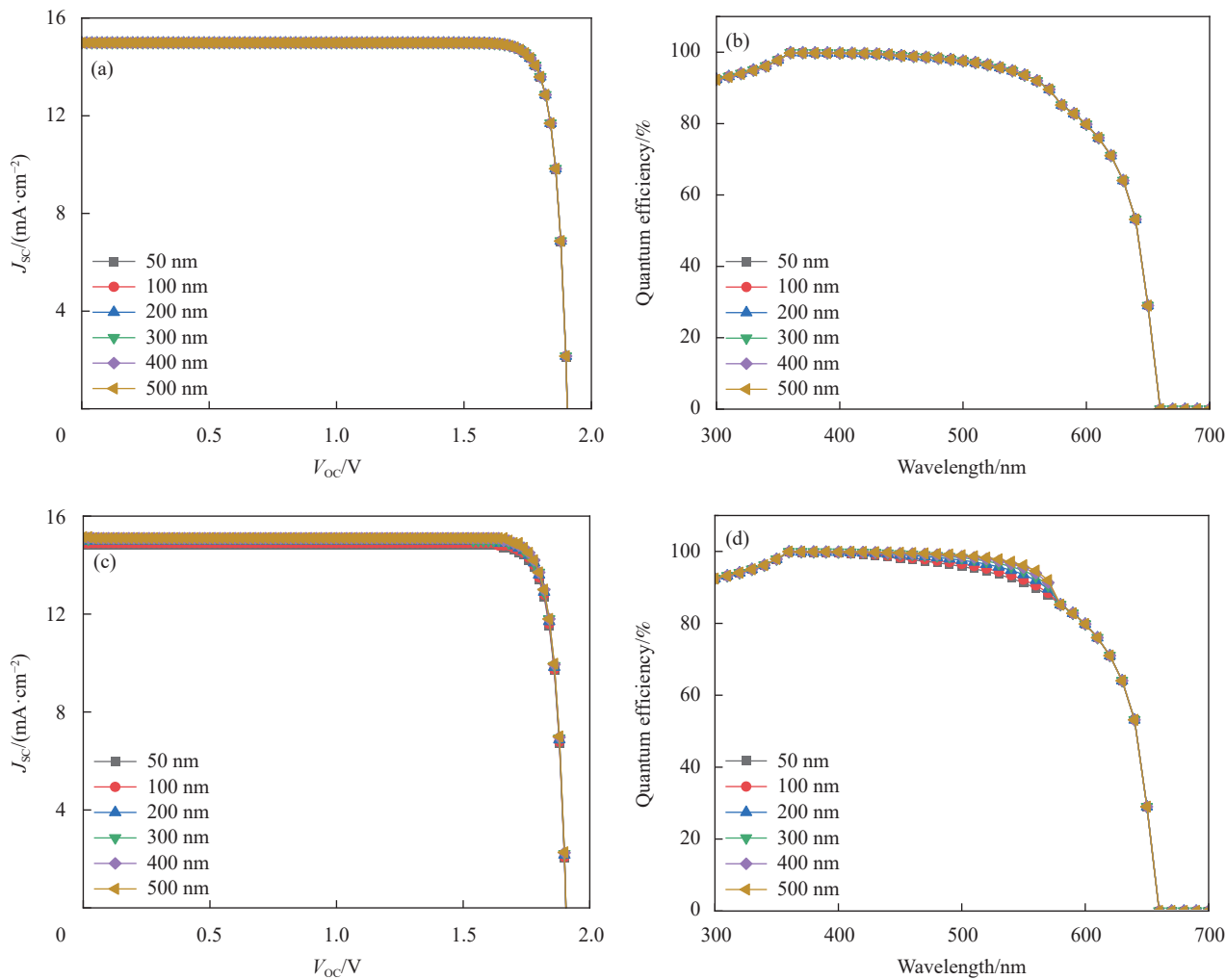


图4 不同电子传输层(ETL)厚度下 J - V 曲线(a)和QE曲线(b);不同空穴传输层(HTL)厚度下 J - V 曲线(c)和QE曲线(d)

Fig. 4 J - V curves (a) and QE curves (b) under different ETL thicknesses; J - V curves (c) and QE curves (d) under different HTL thicknesses

表4 HTL厚度200 nm下对 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ (ETL) 厚度优化

Thickness/nm	V_{OC}/V	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
50	1.9064	14.9842	88.69	25.33
100	1.9065	14.9853	88.69	25.34
200	1.9066	14.9867	88.69	25.34
300	1.9066	14.9871	88.69	25.34
400	1.9066	14.9867	88.69	25.34
500	1.9065	14.9854	88.69	25.34

表5 ETL厚度200 nm下对 MASnBr_3 (HTL) 厚度优化

Thickness/nm	V_{OC}/V	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
50	1.9062	14.8222	88.69	25.06
100	1.9063	14.8878	88.69	25.17
200	1.9066	14.9867	88.69	25.34
300	1.9067	15.0553	88.69	25.46
400	1.9068	15.1038	88.69	25.54
500	1.9069	15.1388	88.69	25.60

于 n-MAGeI_3 层。其原因主要是由于太阳光通过 FTO 玻璃一侧照射，光生载流子的数量在 n-MAGeI_3 层比在 p-MAGeI_3 层多^[13]。由于 n-MAGeI_3 层参与复合的载流子数量高于 p-MAGeI_3 层，这意味着在 n-MAGeI_3 层中，有更多的载流子在传输过程中可能发生复合。因此， n-MAGeI_3 层的厚度^[25]对其载流子传输效率具有重要影响。过厚的

n-MAGeI_3 层也意味着载流子需要传输更长的距离才能到达 ETL 或被收集。这可能会增加载流子在传输过程中的复合率和能量损失，从而导致 n-MAGeI_3 层缺陷密度对器件性能的影响大于 p-MAGeI_3 层。

由此可见，FTO/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ / n-MAGeI_3 / p-MAGeI_3 / MASnBr_3 /Pt 器件中， n-MAGeI_3 与 p-MAGeI_3

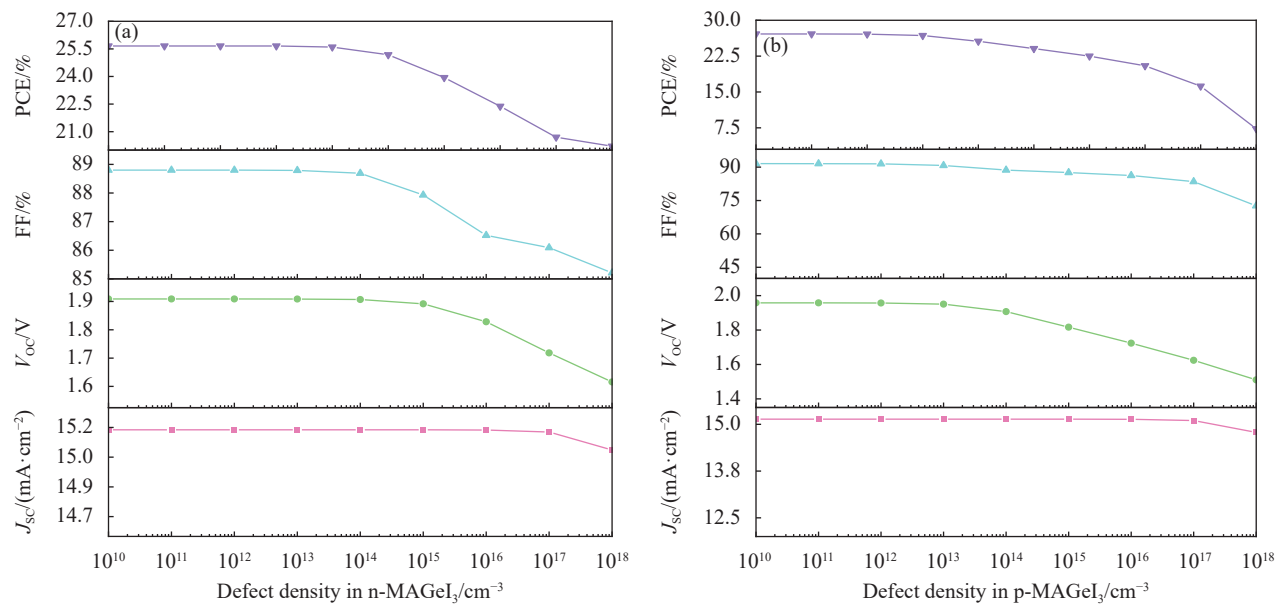


图5 (a) 在 p-MAGeI₃ 层缺陷密度为 10¹⁴ cm⁻³ 时 n-MAGeI₃ 缺陷密度对性能的影响；
(b) 在 n-MAGeI₃ 层缺陷密度为 10¹⁴ cm⁻³ 时 p-MAGeI₃ 缺陷密度对性能的影响

Fig. 5 (a) Effect of n-MAGeI₃ defect density on performance when p-MAGeI₃ layer defect density is 10¹⁴ cm⁻³;
(b) Influence of p-MAGeI₃ defect density on performance when n-MAGeI₃ layer defect density is 10¹⁴ cm⁻³

MAGeI₃ 层掺杂的缺陷密度接近实际情况时，即温度为 300 K，Cd_{0.5}Zn_{0.5}S (ETL) 厚度为 100 nm，MASnBr₃ (HTL) 厚度为 500 nm，n-MAGeI₃ 层与 p-

MAGeI₃ 层缺陷密度均为 10¹⁴ cm⁻³ 时，钙钛矿太阳能电池器件性能最佳(图 6)：V_{OC} = 1.9069 V，J_{SC} = 15.1388 mA/cm²，FF = 88.69%，PCE = 25.60%(表 6)。

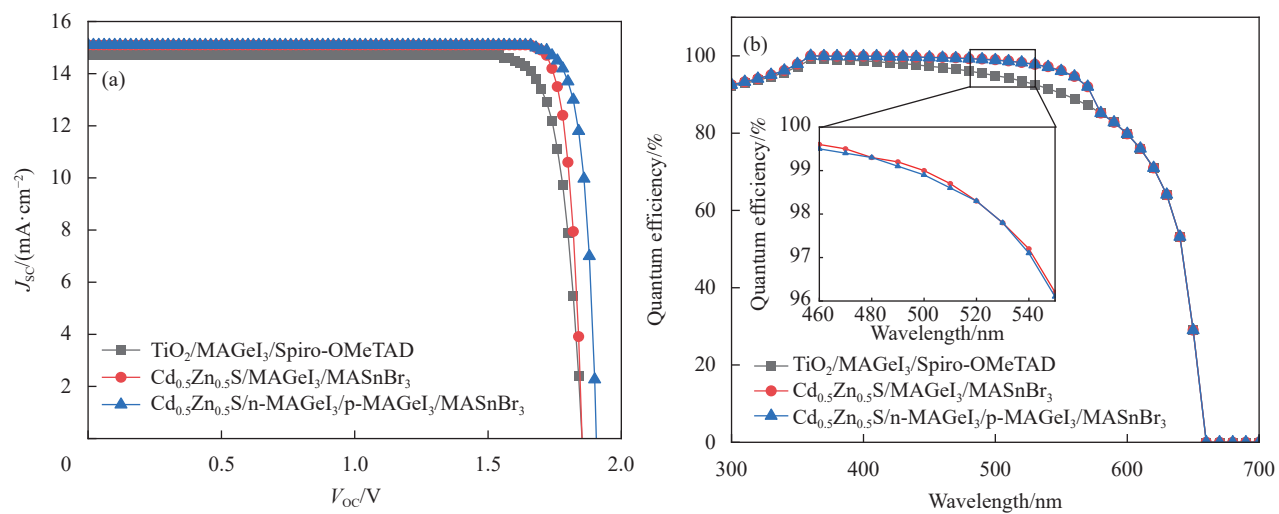


图6 优化厚度后 3 种器件结构对应的 J-V 曲线 (a) 和 QE 曲线 (b)

Fig. 6 J-V curves (a) and QE curves (b) corresponding to the three device structures after optimized thickness

表 6 优化后的器件光伏参数

Table 6 Photovoltaic parameters of the device optimized

	V _{OC} /V	J _{SC} /(mA·cm ⁻²)	FF/%	PCE/%
TiO ₂ /MAGeI ₃ /Spiro-OMeTAD	1.8530	14.7261	86.01	23.47
Cd _{0.5} Zn _{0.5} S/MAGeI ₃ /MASnBr ₃	1.8535	15.1418	90.24	25.33
Cd _{0.5} Zn _{0.5} S/n-MAGeI ₃ /p-MAGeI ₃ /MASnBr ₃	1.9069	15.1388	88.69	25.60

3 结论

本文主要通过 SCAPS-1D 软件模拟研究了无铅锗基钙钛矿太阳能电池的各项光伏参数, 主要结论如下:

(1) 以 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ (MASnBr_3) 材料分别作为器件的电子传输层 (ETL) 与空穴传输层 (HTL), 相比于普遍使用的 TiO_2 与 $\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$ (Spiro-OMeTAD), 使器件性能有了改善;

(2) 以 MASnBr_3 作为 HTL 可实现有效吸收光子和促进空穴传输的双重功能;

(3) 采用 $\text{n-CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3/\text{p-CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ ($\text{n-MAGeI}_3/\text{p-MAGeI}_3$) 同质结作为钙钛矿光吸收层可以有效减少电子-空穴复合, 其形成的 p-n 结会产生内建电场, 使载流子管理机制得到优化, 从而改善电池性能;

(4) 通过对比 n-MAGeI_3 与 p-MAGeI_3 的缺陷浓度对器件性能的影响, 发现 n-MAGeI_3 的缺陷浓度对电池性能的影响大于 p-MAGeI_3 缺陷浓度。在接近实际情况下, 即当两者缺陷浓度均为 10^{14} cm^{-3} 时, 电池器件各项性能指标最佳, 最终得到开路电压 (V_{oc}) 为 1.9069 V、短路电流密度 (J_{sc}) 为 15.1388 mA/cm^2 、填充因子 (FF) 为 88.69%、光电转换效率 (PCE) 为 25.60% 的锗基钙钛矿太阳能电池器件。

参考文献:

- [1] 陆成伟, 欧阳雨洁, 张胜军, 等. 基于 GO 在 Ge-基钙钛矿太阳能电池中的应用研究 [J]. 价值工程, 2024, 43(1): 110-112.
LU Chengwei, OUYANG Yujie, ZHANG Shengjun, et al. Research on the application of GO in Ge-based perovskite solar cells[J]. Value Engineering, 2024, 43(1): 110-112(in Chinese).
- [2] 肖建敏, 袁吉仁, 王鹏, 等. 铅基卤化物钙钛矿太阳能电池的模拟研究 [J]. 人工晶体学报, 2022, 51(6): 1051-1058.
XIAO Jianmin, YUAN Jiren, WANG Peng, et al. Simulation of lead-based halide perovskite solar cells[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2022, 51(6): 1051-1058(in Chinese).
- [3] REKHA R, KAMIL M, SHILPI C, et al. Simulation of efficient Sn/Pb-based formamidinium perovskite solar cells with variation of electron transport layers[J]. Physica Scripta, 2023, 98: 075910.
- [4] ABENA A M N, NGOUPO A T, NDJAKA J M B. Computational analysis of mixed cation mixed halide-based perovskite solar cell using SCAPS-1D software[J]. Heliyon, 2022, 8(11): e11428.
- [5] HAO L S, ZHOU M, SONG Y B, et al. Tin-based perovskite solar cells: Further improve the performance of the electron transport layer-free structure by device simulation[J]. Solar Energy, 2021, 230: 345-354.
- [6] CHENG J, CAO H, ZHANG S, et al. Reinforcing built-in electric field to enable efficient carrier extraction for high-performance perovskite solar cells[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2024, 8: 956-985.
- [7] SAJID S, ALZAHMI S, SALEM I B, et al. Lead-free perovskite homojunction-based HTM-free perovskite solar cells: Theoretical and experimental viewpoints[J]. Nano-materials, 2023, 13(6): 983.
- [8] LIANG J, LIU J, JIN Z. All-inorganic halide perovskites for optoelectronics: Progress and prospects[J]. Solar Rrl, 2017, 1(10): 1700086.
- [9] YANG T C J, FIALA P, JEANGROS Q, et al. High-bandgap perovskite materials for multijunction solar cells[J]. Joule, 2018, 2(8): 1421-1436.
- [10] CHEN H N, XIANG S S, LI W, et al. Inorganic perovskite solar cells: A rapidly growing field[J]. Solar Rrl, 2018, 2(2): 1700188.
- [11] GAN Y J, BI X G, LIU Y C, et al. Numerical investigation energy conversion performance of tin-based perovskite solar cells using cell capacitance simulator[J]. Energies (Basel), 2020, 13: 5907.
- [12] PINDOLIA G, SHINDE S M, JHA P K, et al. Optimization of an inorganic lead free RbGeI_3 based perovskite solar cell by SCAPS-1D simulation[J]. Solar Energy, 2022, 236: 802-821.
- [13] HIMA A, LAKHDAR N. Design and simulation of homo-junction perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ solar cells[J]. Indian Journal of Physics, 2023, 97(3): 727-731.
- [14] SINGH N, AGARWAL A, AGARWAL M. Numerical simulation of highly efficient lead-free all-perovskite tandem solar cell[J]. Solar Energy, 2020, 208: 399-410.
- [15] LI X K, LI J W, WU S K, et al. Theoretical analysis of all-inorganic solar cells based on numerical simulation of $\text{CsGeI}_3/\text{CsPbI}_3$ with p^+p^+ built in electric field[J]. Solar Energy, 2022, 247: 315-329.
- [16] VINCENT M E N, SRINIVASAN D, MARASAMY L. Emerging BaZrS_3 and $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{S}_3$ chalcogenide perovskite solar cells: A numerical approach toward device engineering and unlocking efficiency[J]. ACS Omega, 2024, 9(4): 4359-4376.
- [17] MUSHTAQ S, TAHIR S, ASHFAQ A, et al. Performance optimization of lead-free MASnBr_3 based perovskite solar cells by SCAPS-1D device simulation[J]. Solar Energy, 2023, 249: 401-413.
- [18] JACOBSSON T J, TRESS W, CORREA-BAENA J P, et al. Room temperature as a goldilocks environment for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells: The importance of temperature on device performance[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(21): 11382-11393.

[19] YANG S, HAN Q, WANG L, et al. Over 23% power conversion efficiency of planar perovskite solar cells via bulk heterojunction design[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131838.

[20] GOGOI D, HOSSAIN M K, DAS T D, et al. Performance analysis of highly efficient lead-free perovskite solar cells: A numerical insight[J/OL]. Journal of Optics, 1-12[2024-05-14]. <https://doi.org/10.1007/s12596-024-01880-4>.

[21] LI E Z, GUO Y, LIU T, et al. Preheating-assisted deposition of solution-processed perovskite layer for an efficiency-improved inverted planar composite heterojunction solar cell[J]. RSC Advances, 2016, 6(37): 30978-30985.

[22] BHATTARAI S, DAS T D. Optimization of carrier transport materials for the performance enhancement of the MAGeI₃ based perovskite solar cell[J]. Solar Energy, 2021, 217: 200-207.

[23] GAN Y, QIU G, QIN B, et al. Numerical analysis of stable (FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}-based perovskite solar cell with TiO₂/ZnO double electron layer[J]. Nanomaterials, 2023, 13(8): 1313.

[24] RAZA E, BHADRA J, ASIF M, et al. A numerical approach to study the effect of bandgap and electron affinity in HTL-free perovskite solar cells and design of two-terminal silicon/perovskite tandem solar cell[J]. Materials Today Communications, 2023, 37: 107383.

[25] RAI M, WONG L H, ETGAR L. Effect of perovskite thickness on electroluminescence and solar cell conversion efficiency[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(19): 8189-8194.