

分类号： O441.1

单位代码： 10335

密 级： 公开

学 号： 21831007

# 浙江大学

## 硕士学位论文



中文论文题目：基于等效电路模型的钙钛矿太阳能电池效率损失机制及迟滞效应分析

英文论文题目：**Efficiency Loss and Hysteresis Analyses for Perovskite Solar Cells by an Equivalent Circuit Model**

申请人姓名：徐婷

指导教师：沙威

专业名称：电子科学与技术

研究方向：电磁信息与电子集成应用系统

所在学院：信息与电子工程学院

论文提交日期 2021.01.11

基于等效电路模型的钙钛矿太阳电池  
效率损失机制及迟滞效应分析



论文作者签名: 徐婷

指导教师签名: 沙威

答辩委员会主席: 魏兴昌

委员 1: 魏兴昌

委员 2: 于慧敏

委员 3: 彭亮

委员 4: 黄科杰

委员 5: 余官定

答辩日期: 2021.03.16

## 浙江大学研究生学位论文独创性声明

本人声明所提交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得浙江大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 签字日期： 2021 年 03 月 24 日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 导师签名：沙威

签字日期： 2021 年 03 月 24 日 签字日期： 2021 年 03 月 24 日

## 致谢

时光飞逝，两年半的硕士生活接近了尾声。在此，我谨向所有出现在我生命中的伙伴、同学、老师以及我最爱的家人表达我最真挚的谢意。同时，对所有奋斗在科研第一线的前辈以及即将在学术界发光发热的同学们致以崇高的敬意。

两年的硕士生涯，两年的成长。首先，衷心感谢我的导师——沙威老师。从领我入门到引我向上，从半导体到多物理，从MATLAB到C，从基础科学到工程应用，一步一步，都写满了老师的指引和关怀。在老师的指导下，我明白了什么叫专注于学术，了解了做事先从基础打起的重要性，学会了遇到困难要另辟蹊径的灵活，更感受到鼓励让人进步的处事道理。最重要的是，感谢老师给我和师弟师妹们提供的温馨、专心的科研氛围，感谢老师在课程和学术上孜孜不倦的细心教导，感谢老师在我毕业过程中的尽心尽力！

其次，感谢王子帅博士和李炫华课题组对我的帮助。在这两年中，他们不仅忙碌于自己的学业和毕业，还指导我的科研，分别给予了我理论和实验方面的支持与帮助。如果没有他们深厚的学术造诣，我的学业并不能那么顺利地完成。

另外，感谢实验室的小伙伴们。可爱的林朱红师姐陪我成长，帅气的袁帅师弟带我发胖，聪明的黄成念师妹和活力十足的王文博师弟带给大家欢乐。当然，最美的顾婷婷师姐、室友、其他实验室的小伙伴们以及朋友们，正是因为有他们的帮助和参与，才让我这两年的生活如此丰富多彩。

最后，感谢我最爱的家人，男朋友李胜和林俊杰。感谢他们作为我的后盾，鼓舞着我前行。感谢他们让我坚定我的选择，在我迷茫和失落的时候给予我爱！

## 摘要

在钙钛矿太阳能电池理论研究和工艺进展过程中,以直观、可靠的方法量化表征钙钛矿太阳能电池的效率损失,描述并理解反常的迟滞现象已成为现今发展稳定的高效钙钛矿光伏器件亟待解决的科学问题。本文在综合考虑光学损失、串并联电阻损失、非辐射体复合、表面复合损失和迟滞效应的基础上,对传统的细致平衡理论加以修正,提出一种新颖的等效电路模型。通过与漂移-扩散模型和实验数据分析比对,证明了该电路模型的有效性、实用性和拟合精度。现将主要研究工作及研究成果介绍如下:

第一,提出一种可描述体复合与表面复合的改进等效电路模型,基于该模型能全面分析光学结构、欧姆电阻、非辐射复合对钙钛矿太阳能电池工作特性的影响,并通过量化效率损失理解电池工作机理。

第二,在改进等效电路模型的基础上,将载流子输运引起的稳态电流与离子迁移引起的电容电流相分离,提出迟滞等效电路模型,降低了模型复杂度。

第三,基于等效电路模型和漂移-扩散模型的等价性,归纳出描述离子迁移的非线性电容的典型表达式,量化迟滞效应。并提出了判断非辐射复合类型的简易方法。

第四,将描述载流子输运的改进等效电路模型和描述离子迁移的迟滞等效电路模型与实验结果对比,证明了模型分析各损失机制的可靠性、拟合精度,及模型量化迟滞的实用性。

综上,本文提出的等效电路模型是一个较为全面有效的钙钛矿太阳能电池器件仿真工具。

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池, 等效电路模型, 非辐射体复合, 非辐射表面复合, 迟滞现象, 离子迁移, 非线性电容。

## ABSTRACT

With the rapid development of theoretical research and technological progress of perovskite solar cells (PVSCs), characterizing and quantifying loss mechanisms and abnormal hysteresis intuitively and reliably become an important scientific problem that needs to be solved urgently for stable and high-performance photovoltaic devices. Based on the comprehensive considerations of optical loss, series-resistance loss, shunt resistance loss, non-radiative bulk recombination, non-radiative surface recombination and hysteresis effect, the traditional detailed balance theory is revised, and a novel equivalent circuit model is introduced. Moreover, by comparing with the drift-diffusion model and experimental results, the validity, practicability, and accuracy of the equivalent circuit model are verified. Here the main research works and corresponding results are briefly introduced as follows:

Firstly, characterizing bulk and surface recombination, an improved equivalent circuit model is proposed. Based on the improved model, the influences of optical structure, ohmic resistance, and non-radiative recombination on the performances of PVSCs are systematically analyzed. Additionally, through quantifying all above loss mechanisms, the working principles of PVSCs are understood.

Secondly, on the basis of the improved circuit model, by decoupling the steady-state current describing pure carrier transport with the capacitance current describing hysteresis, a hysteresis equivalent circuit model with reduced complexity is introduced.

Thirdly, based on the consistency of the equivalent circuit model and drift-diffusion model, the typical expressions of the nonlinear capacitances describing the hysteresis are summarized, and thus the hysteresis effect is quantified. Meanwhile, a simple approach for judging the non-radiative combination type is offered.

Finally, the improved equivalent circuit model describing the current-voltage characteristics and the hysteresis equivalent circuit model describing the hysteresis effect are compared to experimental results and analyses, which proves the reliability

and accuracy of analyzing the loss mechanisms, and the usefulness of hysteresis quantification.

In summary, the equivalent circuit model proposed is a comprehensive and effective simulation tool for PVSCs.

**Key words:** Perovskite solar cells, Equivalent circuit model, Non-radiative bulk recombination, Non-radiative surface recombination, Hysteresis, Ion migration, Nonlinear capacitance.

## 目录

致谢 .....	III
摘要 .....	I
ABSTRACT.....	II
<b>1 绪论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 课题研究背景及意义 .....	1
1.2 钙钛矿太阳能电池概述 .....	2
1.2.1 钙钛矿太阳能电池的发展.....	2
1.2.2 钙钛矿太阳能电池结构与工作原理.....	3
1.2.3 钙钛矿太阳能电池性能参数.....	4
1.3 迟滞效应.....	6
1.3.1 典型的迟滞曲线.....	6
1.3.2 迟滞效应的可能原因和解决方案.....	9
1.4 本文的主要安排 .....	10
<b>2 描述载流子输运的等效电路模型 .....</b>	<b>11</b>
2.1 钙钛矿太阳能电池器件模型的发展 .....	11
2.2 细致平衡理论 .....	12
2.2.1 理想的细致平衡理论.....	12
2.2.2 考虑光学结构优化的细致平衡理论.....	14
2.3 等效电路模型 .....	16
2.4 基于细致平衡理论的改进等效电路模型 .....	17
2.4.1 非辐射复合理论及电流公式.....	17
2.4.2 改进的等效电路模型.....	21
2.5 小结 .....	23
<b>3 描述载流子输运的改进等效电路模型仿真及实验结果分析 .....</b>	<b>25</b>
3.1 漂移-扩散模型 .....	25
3.1.1 漂移-扩散模型的发展历史 .....	25
3.1.2 漂移-扩散模型 .....	26
3.2 漂移-扩散模型仿真分析 .....	27

3.2.1 仿真参数设置.....	27
3.2.2 仿真结果分析.....	29
3.3 实验结果分析.....	35
3.4 小结.....	38
<b>4 描述离子迁移的等效电路模型 .....</b>	<b>39</b>
4.1 传统等效电路模型.....	39
4.2 新颖等效电路模型.....	40
4.3 非线性电容理论.....	42
4.4 正反扫电容电流的求解思路.....	43
4.5 小结.....	44
<b>5 描述离子迁移的等效电路模型仿真及实验结果分析 .....</b>	<b>45</b>
5.1 含离子移动的漂移-扩散模型.....	45
5.2 典型电容结果.....	46
5.2.1 仿真参数设置.....	46
5.2.2 仿真结果分析.....	47
5.3 非辐射复合类型辨别实验结果分析.....	53
5.4 量化迟滞实验结果分析.....	55
5.4.1 器件制备.....	55
5.4.2 器件表征.....	56
5.4.3 实验结果分析.....	56
5.5 小结.....	59
<b>6 总结与展望 .....</b>	<b>61</b>
6.1 论文的主要研究工作.....	61
6.2 更深层次的研究工作.....	62
<b>附录 .....</b>	<b>63</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>65</b>
<b>在学期间主要研究成果 .....</b>	<b>74</b>

# 1 绪论

## 1.1 课题研究背景及意义

能源是人类社会进步和可持续发展性的基础。随着经济全球化的不断推进,能源消耗愈来愈大,“全球变暖”和“能源危机”问题也日趋严重。解决能源危机的根本方法是寻找可替代的清洁能源。清洁能源主要包括太阳能、风能和水能。其中太阳能由于绿色无污染,且储量丰富成为了重要的绿色清洁能源之一。目前,利用太阳能的途径主要有三种:一是光-热转换;二是光-化学能转换;三是光-电转换。在这三种途径中,光-电转换是现今太阳能开发利用所采取的最广泛途径。

太阳电池的本质是利用光生伏特效应,将光能转换为电能的光电子器件。经过科学家和工程师的多年努力,目前太阳电池的装机总量已超过其他发电方式,跃居世界第一,展现了良好的应用前景。将来为进一步与传统化石能源竞争,发展更高效率、更低成本的太阳电池已成为光伏领域的研究重点及热点。

在经历单晶硅第一代硅片太阳电池,非晶硅第二代太阳电池后,第三代太阳电池因其优异的光电性能和低成本的制作工艺吸引了广泛的研究兴趣。第三代太阳电池主要包括量子点太阳电池、染料敏化太阳电池、钙钛矿太阳电池和有机聚合物太阳电池。其中,钙钛矿太阳电池发展最为迅速,且前景看好,正处于商业化的研发进程中。本论文主要通过建立钙钛矿太阳电池的等效电路模型,研究影响电池伏安特性的效率损失因素,及影响其稳定性的反常迟滞现象。通过电路模型的分析仿真,能理解钙钛矿电池的器件物理,辅助优化工程设计,定位效率损失瓶颈,从而加速电池研发的商用进程。该课题提出的电路模型也可延伸到其他太阳电池的测试分析中,成为一个较全面的智能效率损失量化工具。该论文的工作对我国太阳电池基础科研及产业化具有重要的理论意义和工程应用价值。

## 1.2 钙钛矿太阳电池概述

### 1.2.1 钙钛矿太阳电池的发展

钙钛矿 (perovskite) 一般指晶体结构通式为  $ABX_3$  的材料, 其中 A 代表  $CH_3NH_3^+$  离子<sup>[1]</sup>等, B 代表无机阳离子如  $Pb^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 等, X 则代表卤素离子, 如 I、Br、Cl 等。

钙钛矿太阳电池中, 钙钛矿材料主要作为电池的活性层, 负责光子的吸收与转换, 并为载流子的输运提供通道。2008 年, 宫坂力课题组第一次将钙钛矿材料  $CH_3NH_3PbI_3$  应用于太阳电池, 获得了 3.8% 的光电转换效率<sup>[1]</sup>。自此, 由于与现有的其他活性材料相比, 钙钛矿具有合适的可调带隙<sup>[2-4]</sup>, 高载流子迁移率<sup>[5]</sup>, 长载流子扩散长度<sup>[6,7]</sup>, 高吸收系数<sup>[8]</sup>, 低激子结合能<sup>[9]</sup>和低俄歇复合率<sup>[10]</sup>等优点, 吸引了学术界和产业界的广泛关注。从 2008 年的 3.8% 至今, 钙钛矿太阳电池的效率突飞猛进, 如图 1.1 所示<sup>[11]</sup>。截止 2020 年 12 月 5 日, 已实验认证的钙钛矿太阳电池最高光电转换效率达到了 25.5%。钙钛矿也因此成为除了硅、III-V 族材料外, 最有商业化前景的太阳电池材料。

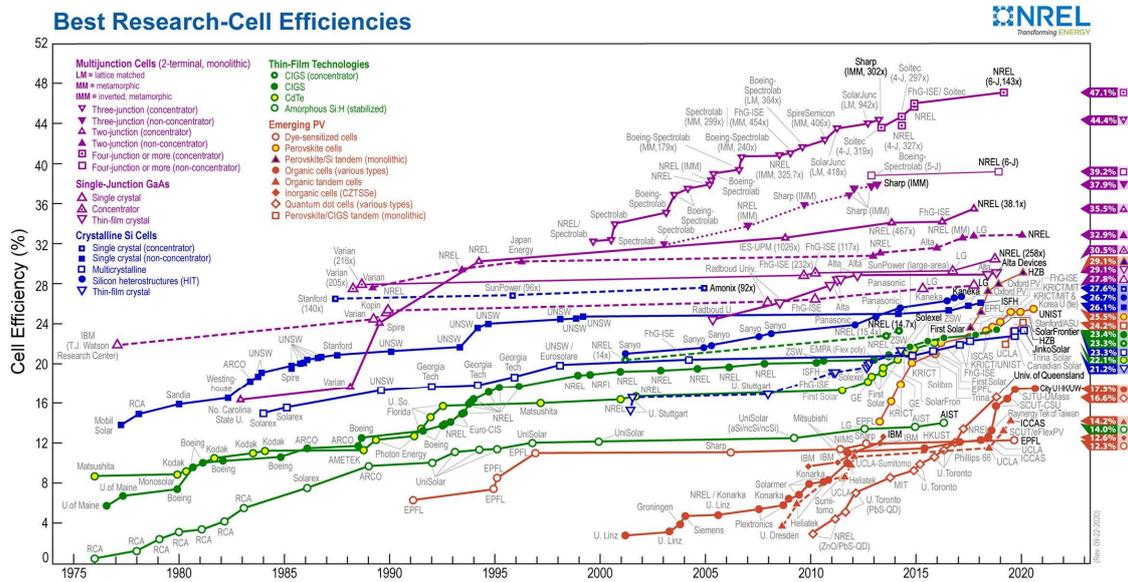


图 1.1 NREL 认证的太阳电池最高光电转换效率示意图

不幸的是，钙钛矿太阳能电池在长时间工作条件下并不稳定（受光照、温度、水氧的影响大），使其难以大规模投入市场。主要表现在测试电流密度-电压曲线（current density-voltage 曲线），也称伏安或  $J-V$  曲线时会出现反常的迟滞现象。因此分析钙钛矿太阳能电池器件物理，理解迟滞现象的光电机理，建立适合工程应用的电路模型，对提高钙钛矿太阳能电池效率，解决太阳能电池稳定性具有重要的理论价值和工程指导意义。

## 1.2.2 钙钛矿太阳能电池结构与工作原理

常见的钙钛矿太阳能电池基本结构有以下三种，如图 1.2 所示<sup>[12]</sup>，分别为 n-i-p 介孔结构、n-i-p 平面结构和 p-i-n 平面结构。

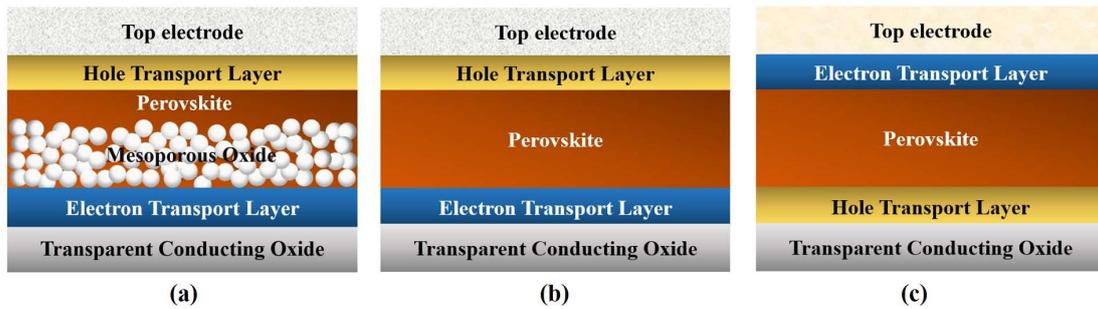


图 1.2 钙钛矿太阳能电池基本器件结构示意图：（a）n-i-p 介孔结构；（b）n-i-p 平面结构和（c）p-i-n 平面结构

根据图 1.2，钙钛矿太阳能电池一般具有五层结构，包括顶部电极（Top electrode），空穴传输层（Hole Transport Layer, HTL），钙钛矿活性层（Perovskite），电子传输层（Electron Transport Layer, ETL）和透明导电层（Transparent Conducting Oxide），其能带图如图 1.3 所示。钙钛矿层主要负责吸收能量高于带隙的光子，并产生束缚能较弱的激子（结合能约  $50 \text{ meV}$ <sup>[13]</sup>）。这些激子易在导带解离为自由电子，在价带解离为自由空穴，并随后进行扩散和漂移运动。传输层的作用主要是与钙钛矿活性层形成选择性接触，并阻挡少数载流子，从而提高传输层对多数载流子或多子空穴的抽取效率。其中，空穴传输层对电子注入时具有较高的势垒，而对空穴注入时具有较高的传输速率，因此起到阻挡电子、传输空穴的作用。常见的空穴传输层材料有 NiO、Spiro-OMeTAD、PEDOT:PSS 等。同样，电子传输层对

空穴注入时具有较高的势垒，而对电子具有较高的传输速率，可阻挡空穴并传输电子。常见的电子传输层材料主要有  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、PCBM 等。钙钛矿太阳能电池的顶部电极一般选用 Au、Ag 等具有高逸出功的金属，主要负责自由载流子的收集。而透明导电层为高效收集载流子，通常采用 ITO、FTO 玻璃等氧化物薄膜。对于 n-i-p 介孔结构的钙钛矿太阳能电池，如图 1.2 (a) 所示，除上述五层结构外，常在钙钛矿层加入一层致密的氧化层 (Mesoporous Oxide)，如致密  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  等，起到增加钙钛矿晶体尺寸，优化载流子抽取和减小复合的作用。因此，与平面结构相比，介孔结构的钙钛矿太阳能电池往往具有更高的光电转换效率<sup>[14]</sup>。

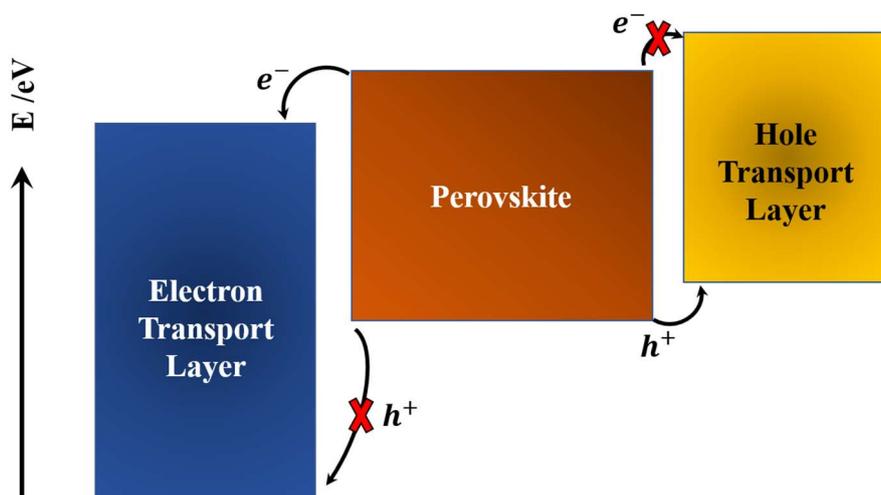


图 1.3 钙钛矿太阳能电池的能带图

钙钛矿太阳能电池的工作过程可大致划分为产生,分离,输运和收集四个部分。分别为：（1）光照下，钙钛矿太阳能电池的活性层吸收光子，产生电子-空穴对；（2）在内建电场作用下（电极为肖特基接触，因两侧功函数不同，形成内建电场），电子-空穴对在钙钛矿层分离为自由电子和自由空穴；（3）自由空穴（电子）经钙钛矿层和空穴传输层（电子传输层）传输后到达电极；（4）自由载流子被两侧电极收集，最终形成电流回路。

### 1.2.3 钙钛矿太阳能电池性能参数

研究光照下钙钛矿太阳能电池的工作情况，需要分析电池的伏安曲线，以获取评价太阳能电池性能的物理参数。典型的钙钛矿太阳能电池伏安曲线如图 1.4 所示。

图中黑色虚线为无光照时电池的典型  $J-V$  曲线。相比于无光照时的曲线，因光照产生的光生电流  $J_{ph}$  使该黑色虚线向上平移，得到光照下的  $J-V$  曲线（黑色实线）。

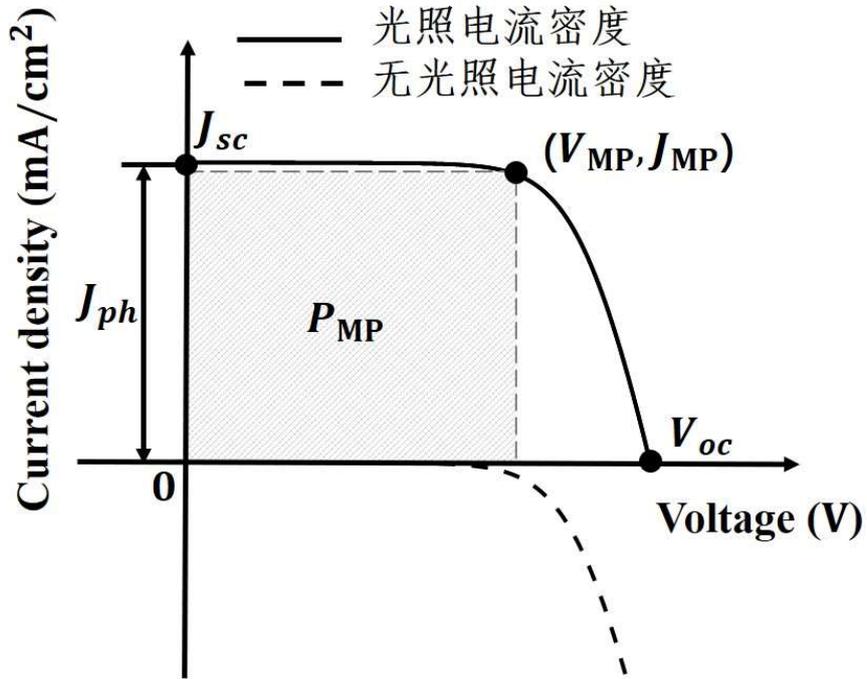


图 1.4 无光照和光照下，钙钛矿太阳能电池的典型伏安曲线图

根据  $J-V$  曲线，可确定钙钛矿太阳能电池的主要性能参数，包括短路电流  $J_{sc}$ ，开路电压  $V_{oc}$ ，填充因子  $FF$  和光电转换效率  $PCE$ 。其中，短路电流  $J_{sc}$  为外加电压等于 0 V 时的电流，是钙钛矿太阳能电池所能达到的最大电流，其值主要与材料的固有禁带宽度和器件光学结构等相关。开路电压为当电流等于 0 mA/cm<sup>2</sup> 时对应的电压，其大小同样受限于材料的带隙宽度。

根据图 1.4，若钙钛矿太阳能电池的  $J_{sc}$  和  $V_{oc}$  固定，随着  $J-V$  曲线与坐标轴围成的图形越接近于矩形，电池所能达到的最大功率点（Maximum power point, MP）对应的最大输出功率  $P_{MP}$  就越大。因此，根据  $P_{MP}$  和  $J_{sc}V_{oc}$  的比值，可判断  $J-V$  曲线的形状。该比值称为填充因子，由下式给出：

$$FF = \frac{J_{MP} V_{MP}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1.1)$$

其中 $V_{MP}$ 和 $J_{MP}$ 分别代表 $J-V$ 曲线达到最大功率 $P_{MP}$  ( $P_{MP} = V_{MP}J_{MP}$ )时, 对应的电压值和电流密度值。 $FF$ 越接近1, 代表曲线越接近于矩形。 $FF$ 反应了电池的理想程度, 也表征了电池的性能。

电池的光电转换效率 $PCE$ 定义为最大输出功率 $P_{MP}$ 与入射功率 $P_{in}$ 之比,

$$PCE = \frac{P_{MP}}{P_{in}} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (1.2)$$

其中, 入射功率一般由标准AM 1.5G太阳光谱决定, 即 $P_{in} = 1000 \text{ W m}^{-2}$ 。

增大钙钛矿太阳电池的 $PCE$ , 需要增大电池的短路电流、开路电压, 选用合适的半导体材料, 尽可能减小电池的复合效应与寄生效应等。因此,  $PCE$ 的优化是一个复杂的多物理过程, 需要对钙钛矿太阳电池的工作机理、损失因素以及光电流的产生机制等有足够的认识。此外, 获取准确的 $PCE$ 测量结果是电池优化和发展的前提条件。

直觉上, 钙钛矿电池的 $PCE$ 似乎与 $J-V$ 曲线的测试环境和方法无关。但实际上,  $PCE$ 不仅依赖于入射光的光谱、光照强度, 还依赖于扫描的起始电压, 测量的方向与速度等。其中最为显著的是迟滞效应所导致的 $PCE$ 高估或低估现象。

## 1.3 迟滞效应

### 1.3.1 典型的迟滞曲线

2014年, Snaith课题组首先报道了钙钛矿太阳电池存在异常迟滞现象<sup>[15]</sup>, 引起了科研界的广泛关注。

迟滞现象指钙钛矿太阳电池的伏安特性曲线与测量条件强相关的现象, 比如扫描速度、扫描方向、初始偏置状态和温度等。其中, 典型的迟滞表现为正向扫描曲线(从 $J_{sc}$ 向 $V_{oc}$ 扫描, 简称正扫曲线)和反向扫描曲线(从 $V_{oc}$ 向 $J_{sc}$ 扫描, 简称反扫曲线)的不重合, 如图1.5所示, 包含8种典型曲线类型<sup>[16]</sup>。

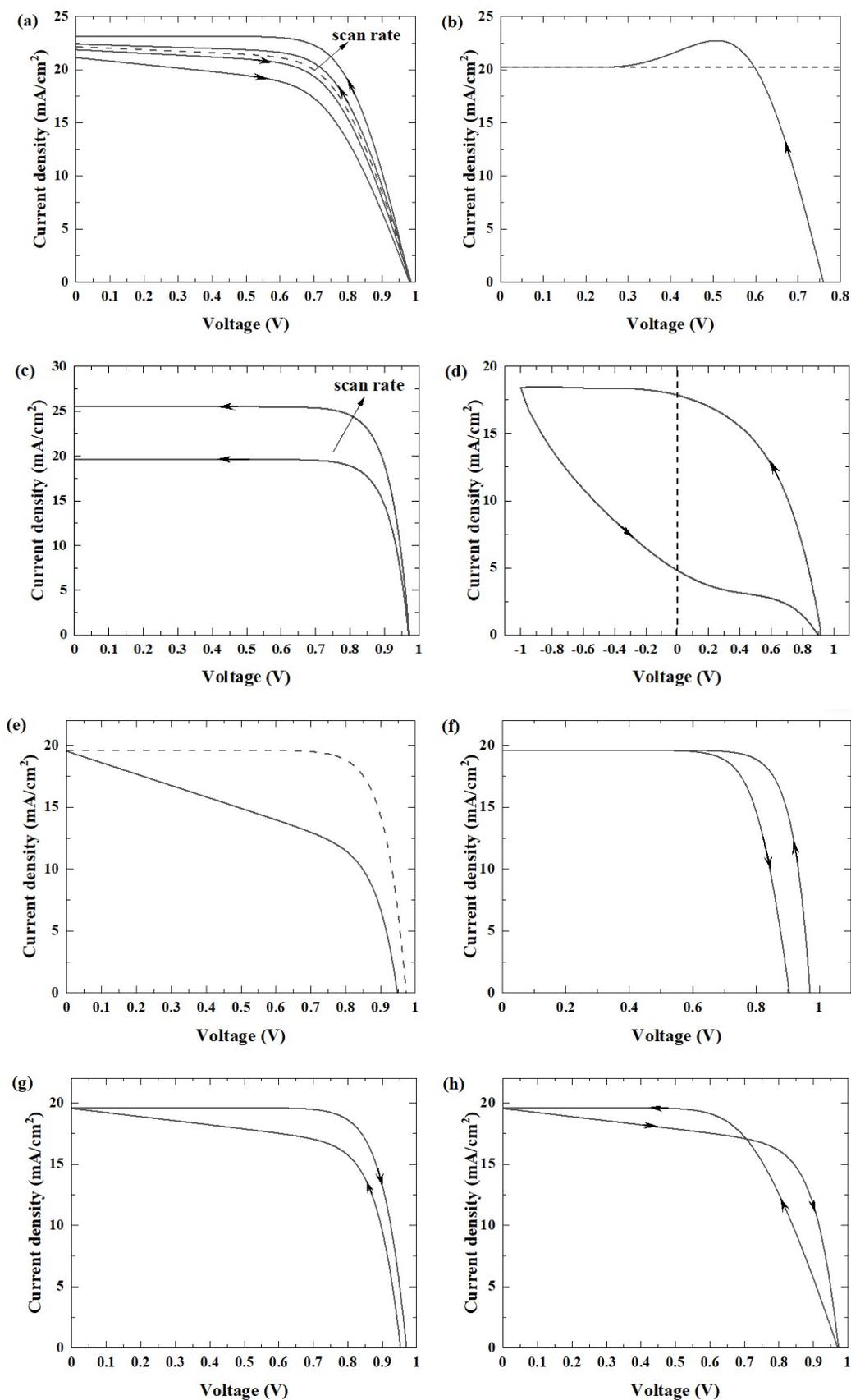


图 1.5 典型钙钛矿太阳能电池迟滞曲线。其中，曲线上的箭头代表电压扫描的方向，黑色实直线箭头代表扫描速率（scan rate）的增大方向，（a，e）中的虚线曲线为稳态曲线

(a) 电容性迟滞。相同速率下,反扫电流始终大于正扫电流(正向迟滞),且正扫曲线和反扫曲线相对于稳态曲线对称。正反扫曲线相当于在典型的稳态二极管曲线基础上,根据扫描方向分别减去或增加动态电容电流<sup>[17,18]</sup>。且随着扫描速率的增加,该瞬态电容电流增大。

(b) 反向扫描时, $J-V$ 曲线出现电流过冲现象。该现象使短路电流不再是太阳电池所能产生的最大电流。随着研究的深入<sup>[19,20]</sup>,发现该现象往往与反向扫描过程中的预置极化电压以及极化时间相关。

(c) 反向扫描时,随着扫描速率的增大,光生电流随之增大,而开路电压基本不变。且在短路至最大功率点的电压扫描区间内,电池的总输出电流基本保持稳定<sup>[21]</sup>。

(d) 反向扫描曲线的光生电流较正扫曲线显著大。该情况一般发生在较特殊的测量环境下<sup>[22]</sup>,如极大的扫描速度或较大的极化电压。

(e) 在电压扫描的低电压段出现显著的电阻特性。表明电池中存在明显的并联电阻效应,其产生了较大的漏电流损失<sup>[21,23]</sup>。

(f) 正反扫曲线的开路电压 $V_{oc}$ 有明显的不同,反扫曲线的 $V_{oc}$ 较正扫曲线的更大<sup>[24]</sup>。但同时正反扫曲线的短路电流 $J_{sc}$ 和并联电阻基本不变。

(g) 反扫曲线的电流始终小于或等于正扫曲线的电流(反向迟滞)。该情况往往出现在预置极化电压小于 $V_{oc}$ 的特殊情况下<sup>[25]</sup>。

(h) 正反扫曲线在扫描过程中出现交叉<sup>[26]</sup>,即同时出现正向迟滞和反向迟滞。

在实际的电压扫描过程中,迟滞曲线可能是以上8种典型迟滞曲线之一,但更为常见的是上述曲线的任意组合。通常,迟滞现象的程度可用迟滞因子(hysteresis index,  $HI$ )描述<sup>[27]</sup>:

$$HI = \frac{\int_{sc}^{oc} J_r(V) - J_f(V) dV}{\int_{sc}^{oc} J_r(V) dV} \quad (1.3)$$

其中下标 **oc** 指测量点为开路电压点，下标 **sc** 指测量点为短路电流点。 $J_f$  代表正扫电流密度， $J_r$  代表反扫电流密度。迟滞因子  $HI$  越大，代表电池的迟滞现象越明显。

### 1.3.2 迟滞效应的可能原因和解决方案

目前已有很多研究迟滞形成机理的报道，并针对迟滞形成机理提出了许多可能的假设，其中的主流假设有：

一、铁电效应<sup>[26]</sup>。含铅钙钛矿材料常具有铁电效应。在外加电场的作用下，含铅钙钛矿太阳能电池的活性层可能会发生较强的晶格极化<sup>[28]</sup>，进而影响电池的  $J-V$  特性。

二、离子迁移<sup>[29,30]</sup>。钙钛矿层中的离子在外加电场的作用下发生迁移，导致局部化学掺杂，从而影响了内建电场的产生<sup>[31]</sup>。其中，碘离子空位的迁移已被证明为是引起无机卤化物钙钛矿太阳能电池离子移动现象的主导因素<sup>[32]</sup>。

三、体或表面的陷阱辅助复合<sup>[33]</sup>。成膜过程中钙钛矿可能会形成 **Schottky** 缺陷和 **Frenkel** 缺陷，其中 **Frenkel** 缺陷可能被光照或外加电场激活<sup>[34]</sup>，充当电荷陷阱，从而影响电池的伏安特性。

不幸的是，迟滞现象的全面深入理解还存在争议，学术界当前更倾向于基于离子移动的物理解释。鉴于此，提出了大量弱化迟滞的方法和策略，包括晶界修饰工程，界面修饰工程，选择性接触工程，表面缺陷钝化和体缺陷钝化工程等<sup>[27]</sup>。但如何有效量化迟滞，进而分析迟滞的变化规律仍需深入研究。

迟滞现象的存在，极易造成电池实际性能的降低。严重的迟滞甚至会造成钙钛矿太阳能电池的不稳定<sup>[35]</sup>。另外，迟滞导致光电转换效率的错误测量（测量的曲线不是稳态  $J-V$  曲线，因而可能导致效率的高估或低估），更使不同测量标准下的钙钛矿太阳能电池性能比对不再具有比较意义，严重阻碍了太阳能电池的发展。因此理解迟滞现象的形成原理，有效量化迟滞效应，对分析钙钛矿太阳能电池的实际性能尤为重要。

## 1.4 本文的主要安排

第一章，绪论。介绍了太阳能电池的发展历史，及研究第三代钙钛矿太阳能电池电路模型的意义与重要性。概述了钙钛矿太阳能电池器件结构，工作原理，及表征其性能的特性参数。同时，介绍了影响其光电转换效率测试评估的反常迟滞现象。

第二章，总结并对比了描述钙钛矿太阳能电池伏安特性的常用模型。详细介绍了细致平衡理论和等效电路模型。并在细致平衡理论和等效电路模型的基础上，提出了改进的等效电路模型，以描述实际钙钛矿太阳能电池的伏安特性。

第三章，研究了描述载流子运输的改进等效电路模型参数拟合方法和相应实验分析。通过与漂移-扩散模型的对比，证实了改进等效电路模型描述伏安特性的可靠性和精度。并且在实验的支持下，证明了等效电路模型的实用性，及区分不同非辐射复合类型的有效性。

第四章，总结了描述迟滞现象的传统等效电路模型。并且基于改进等效电路模型和非线性电容理论，提出了新颖的离子迁移等效电路模型及求解电容表达式的思路。

第五章，研究了离子迁移等效电路模型对迟滞现象的仿真，及相关实验分析。基于离子-载流子耦合的漂移-扩散模型的仿真结果，归纳典型的迟滞电荷表达式，并提出更为简单的非辐射复合主导机制判别方法。除此之外，通过与实验数据的对比，证明了等效电路模型量化迟滞的可靠性，以及简易判别方法的合理性。

第六章，总结与展望。总结本文的主要工作，指出工作中存在的缺陷与不足，并展望未来的研究重点。

## 2 描述载流子输运的等效电路模型

本章总结了描述钙钛矿太阳电池载流子输运及相应伏安曲线的常用器件模型，并详细介绍了细致平衡理论，和考虑欧姆损失的等效电路模型。除此之外，本章还推导了体缺陷辅助非辐射复合（bulk Shockley-Read-Hall recombination，体 SRH 复合）电流和表面缺陷辅助非辐射复合（surface Shockley-Read-Hall recombination，表面 SRH 复合）电流的解析式。在等效电路模型和非辐射复合电流表达式的基础上，提出了考虑欧姆电阻、非辐射体复合、非辐射表面复合和光学损失的改进等效电路模型。最后，介绍了用该模型研究电池工作机理的方法及意义。

### 2.1 钙钛矿太阳电池器件模型的发展

通常来说，描述钙钛矿太阳电池载流子输运及相应伏安特性的常用模型有细致平衡模型，等效电路模型和漂移-扩散模型。

1872 年，Ludwig Boltzmann 创造性地提出了细致平衡理论<sup>[36]</sup>，该理论最初用以解释碰撞物理，随后，被广泛应用于量子领域、化学领域以及光伏领域。1961 年，为计算单结太阳电池理论上能达到的最高效率，Shockley 和 Queisser 提出了预测太阳电池效率极限的细致平衡模型<sup>[37]</sup>。基于该细致平衡模型，计算出单结钙钛矿太阳电池的理论效率极限约为 31%<sup>[38]</sup>，该极限被称为 Shockley-Queisser 极限。

对于太阳电池，细致平衡模型主要用于预测理想电池的效率极限，即模型中忽略了许多效率损失机制。而实际的太阳电池往往具有复杂的损失机理，影响电池效率的提升。因此，为了刻画因电池界面间的接触电阻、电极方块电阻以及漏电流等因素引起的损失，单二极管等效电路模型被提出<sup>[39]</sup>。同时，为修正拟合  $J-V$  曲线时存在的偏差，在等效电路模型中引入理想因子。随后，Armando 课题组<sup>[40]</sup>认为太阳电池应存在准中性区的载流子扩散过程和耗尽区的载流子复合过程，故引入双二极管等效电路模型以代替单二极管模型。但该模型需要提取五个拟合参数，难以保证拟合的唯一性。2018 年，考虑了欧姆电阻损失，非辐射体

复合损失和光学损失，沙威、蔡植豪等人提出了改进的细致平衡模型<sup>[41]</sup>。基于该模型，拟合  $J-V$  曲线仅需提取 3 个拟合参数，且相对拟合误差小于 4%，很大程度上保证了拟合的有效性。但由于模型没有考虑非辐射表面复合损失（无法区分体复合与表面复合），并不能全面揭示钙钛矿太阳能电池的复合机理。

而漂移-扩散模型需要考虑更多的电学参数，且模型的方程具有较强的非线性特征，因此难以应用于  $J-V$  曲线的拟合和电学参数的反求。

综上，结合细致平衡理论和等效电路模型的优点，可以建立更为可靠的改进等效电路模型，以探讨更全面的损失机理，获得更准确的拟合结果。同时，鉴于半导体物理中的主导方程“漂移-扩散模型”仿真电池动力学的优势，可将其视为对照组模型，以验证改进等效电路模型的可靠性。

## 2.2 细致平衡理论

### 2.2.1 理想的细致平衡理论

细致平衡理论指出，在热平衡状态下，每个基本的物理过程都有其对应的逆过程，且正逆过程保持平衡。对钙钛矿太阳能电池来说，在没有光照的情况下，电池和周围环境近似可认为组成一个热平衡系统。在大于带隙频率的任意“细致”的谱区间，电池辐射出的光子和吸收的光子达到统计平衡，即光子吸收率等于激子产生率等于光子辐射率。

为计算理想的钙钛矿太阳能电池光电转换效率极限，假设理想的 Shockley-Queisser 电池模型（简称 S-Q 电池模型）：

(1) 钙钛矿材料能吸收所有能量大于禁带宽度 ( $E_g$ ) 的光子，并且不吸收所有能量小于  $E_g$  的光子。故电池的吸收率  $\alpha(E)$  为阶跃函数（当光子能量小于  $E_g$  时，吸收率为 0，当光子能量大于  $E_g$  时，吸收率为 1）。

(2) 电池的内量子效率为 100%，即每吸收一个光子，都仅产生一组电子-空穴对。

(3) 载流子能被完全收集。即载流子具有无限大的迁移率，且在传输的过程中没有损失。

(4) 辐射复合为电池内的唯一复合机制，即不存在任何类型的非辐射复合过程。

因此，禁带宽度和温度是 S-Q 电池的唯一属性。

根据普朗克定律，温度为  $T$  的热平衡态电池的黑体吸收或辐射谱为

$$\phi_0(E) = \frac{2\pi E^2}{h^3 c_0^2} \frac{1}{\exp(E/(k_B T)) - 1} \quad (2.1)$$

其中  $h$  为普朗克常数， $c_0$  代表真空中的光速， $k_B$  为玻尔兹曼常数， $T$  为温度， $E$  为能量。

光照下，产生光生电压  $V$  后，钙钛矿太阳电池的热平衡状态被打破。此时根据 Würfel 广义普朗克公式<sup>[42]</sup>以及基尔霍夫定律<sup>[43]</sup>，钙钛矿太阳电池辐射到环境中的光子通量为

$$\phi(V, E) = \frac{2\pi E^2}{h^3 c_0^2} \frac{a(E)}{\exp((E - qV)/(k_B T)) - 1} \quad (2.2)$$

其中  $a(E)$  为钙钛矿太阳电池的吸收率， $q$  为基本电荷。

当光生电压比发射的光子能量除以  $q$  的值远远小时，即  $E - qV \gg k_B T$  时，公式(2.2)中的 Bose-Einstein 分布可近似为 Boltzmann 分布，即：

$$\phi(V, E) = a(E) \phi_{bb} \exp(qV/(k_B T)) \quad (2.3)$$

其中黑体辐射谱为  $\phi_{bb} = \frac{2\pi E^2}{h^3 c^2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ 。

电流密度可通过光子通量对能量的积分乘以基本电荷  $q$  得到 ( $J = q \int \phi dE$ )。

故根据 Boltzmann 近似，无光照时钙钛矿太阳电池在外加电压  $V$  的作用下，其暗电流  $J_{dark}$  满足肖克莱方程：

$$J_{dark} = J_{0,rad} (\exp(qV/(k_B T)) - 1) \quad (2.4)$$

其中，反向辐射饱和电流为

$$J_{0,rad} = q \int a(E) \phi_{bb} dE = q \int_{E_g}^{\infty} \phi_{bb} dE \quad (2.5)$$

而光照下，钙钛矿太阳电池吸收的光子电流为

$$J_{ph} = q \int_0^{\infty} a(E) \phi_{sun}(E) dE = q \int_{E_g}^{\infty} \phi_{sun}(E) dE \quad (2.6)$$

这里， $\phi_{sun}$  是太阳 AM 1.5G 谱，可用  $T \approx 5800$  K 的黑体辐射谱近似<sup>[44]</sup>。

因此，光照下产生的光生电压为  $V$  时，钙钛矿太阳电池的总电流为电池吸收的光生电流和离开电池的辐射暗电流的叠加：

$$J = J_{0,rad}(\exp(qV/(k_B T)) - 1) - J_{ph} \quad (2.7)$$

钙钛矿太阳电池在开路状态下，电池的总电流应为  $J = 0$  mA/cm<sup>2</sup>，即辐射电流  $J_{dark}$  的大小等于吸收电流  $J_{ph}$  的大小。

## 2.2.2 考虑光学结构优化的细致平衡理论

理想的细致平衡理论假设吸收率是以禁带宽度为界的阶跃函数，即假设所有符合条件的光子都能被电池完全吸收。但是实际的钙钛矿太阳电池因为某些光学因素，无法完全吸收所有能量大于禁带宽度的光子，造成光子的损失，从而产生偏小的光生电流  $J_{ph}$ 。因此，对光学损失的模拟是仿真实际钙钛矿太阳电池伏安特性的重要问题。

光学损失的来源主要包含入射光的入射角度限制，电池对入射光的反射、寄生吸收以及电池自身的光谱特性等。随着对钙钛矿太阳电池研究的深入，很多报道提出了减小光学损失的电池设计方案。比如使用叠层钙钛矿太阳电池以改善光谱特性<sup>[45]</sup>，采用背接触电极以减小电极对入射光的遮挡<sup>[46]</sup>，利用聚光技术增大入射光的入射角度<sup>[47]</sup>等。而由于光的反射使部分入射光不能进入电池的现象，可通过合理的光学结构设计，减少入射光的反射，促进活性层内的光子循环，从而达到增强入射光吸收的目的。

常见的光学结构如图 2.1 所示<sup>[48]</sup>。其中，图 2.1 (a) 对应的光学结构中，后表面为吸收表面，前表面为普通表面；图 2.1 (b) 中，后表面为完美反射表面，前表面为普通表面；图 2.1 (c) 中，后表面为完美反射表面，前表面为绒面；图 2.1 (d) 中，后表面为完美反射表面，前表面为绒面且增加了角度限制装置， $\theta_m$  为装置限制钙钛矿太阳电池能达到的最大逸出辐射角。

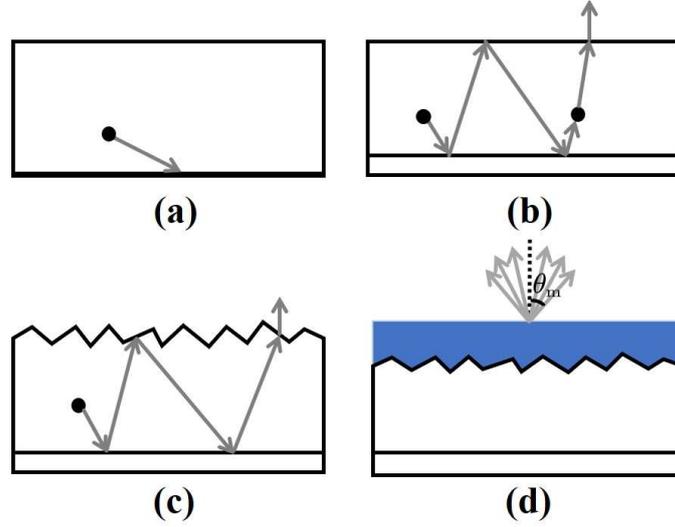


图 2.1 四种常见的太阳能电池光学结构示意图

根据 Eli Yablonovitch 的研究<sup>[49]</sup>，完美反射后表面使光子在活性层的传播光路增加了一倍，从而增加了光子在传播过程中被活性层吸收的概率。而对于不规则的绒面，其产生的随机反射作用，减小了电池内部反射光线的逸出几率，同时增加了光程长，因而提高了电池光捕获的可能性。图 2.1 (a、b、c) 中的光学结构对应的吸收率分别近似为

$$a(\lambda, d) = 1 - e^{-\alpha d} \tag{2.8}$$

$$a(\lambda, d) = 1 - e^{-2\alpha d} \tag{2.9}$$

$$a(\lambda, d) = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{1}{4n_r^2 d}} \tag{2.10}$$

其中  $\alpha$  为吸收系数， $n_r$  为复折射率的实部， $d$  为活性层厚度。值得注意的是，上述公式忽略了器件表面的反射。

当存在最大出射角度  $\theta_m$  限制时，吸收率可表示为<sup>[48]</sup>

$$a(\lambda, d, \theta_m) = \frac{\alpha(\lambda)}{\alpha(\lambda) + \frac{\sin^2 \theta_m(\lambda)}{4n_r(\lambda)^2 d}} \tag{2.11}$$

实际上，在细致平衡理论的公式(2.5)中隐含了光学设计对钙钛矿太阳能电池的影响。当将阶跃形式的吸收率  $a(E)$  替换为陷光结构对应的吸收率公式，如公式(2.11)，即可分析光学设计对钙钛矿太阳能电池伏安特性的影响<sup>[38]</sup>：

$$J_{0,rad} = q \int a(E) \phi_{bb} dE = q \int \frac{\alpha(E)}{\alpha(E) + \frac{\sin^2 \theta_m(E)}{4n_r(E)^2 d}} \phi_{bb} dE \quad (2.12)$$

$$J_{ph} = q \int a(E) \phi_{sun} dE = q \int \frac{\alpha(E)}{\alpha(E) + \frac{\sin^2 \theta_m(E)}{4n_r(E)^2 d}} \phi_{sun} dE \quad (2.13)$$

$$J = J_{0,rad} (\exp(qV/(k_B T)) - 1) - J_{ph} \quad (2.14)$$

### 2.3 等效电路模型

不考虑载流子在传输和收集过程中的损失,理想的太阳电池可以用一个电流源  $J_{ph}$  与一个单向导通的二极管  $D$  并联描述。但实际的太阳电池由于存在众多非理想的能量损失过程,需要在等效电路中添加额外代表能量耗散的元件。描述伏安特性的传统等效电路模型认为对于实际太阳电池,能量主要被耗散在载流子传输层的电阻,电极方块电阻,载流子传输层与钙钛矿层界面之间的接触电阻和漏电流上,其效果分别等同于串联寄生电阻(series resistance,  $R_s$ )和并联寄生电阻(shunt resistance,  $R_{sh}$ )。因此,考虑到串并联电阻效应,传统的等效电路模型如图 2.2 所示<sup>[50]</sup>。

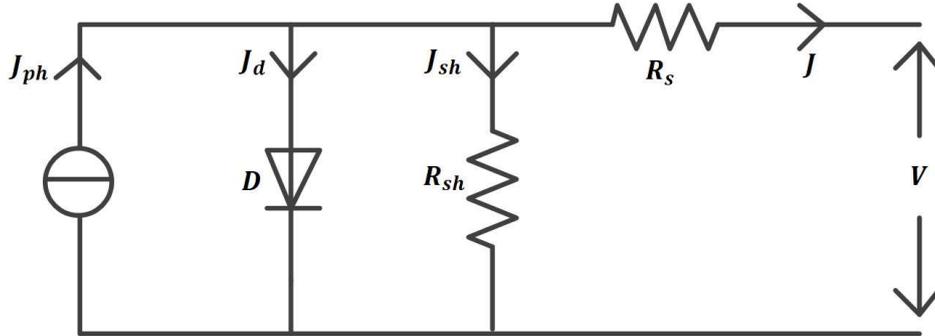


图 2.2 描述钙钛矿太阳电池伏安特性的等效电路模型

钙钛矿太阳电池的暗电流密度由二极管方程给出<sup>[50]</sup>

$$J_d = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.15)$$

其中,  $V$  为外加电压,  $J_0$  为饱和电流密度。考虑到半导体的表面和体复合机制, 实际测得的电池电流密度-电压方程和理想的二极管方程 ( $J_d = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right]$ ) 间存在很大偏离<sup>[51]</sup>。作为判断二极管是否理想的度量标准, 理想因子  $n$  提供了一种描述该  $J-V$  曲线的方法。本质上  $n$  与复合机制相关, 其取值范围一般在  $2/3 \sim 2$  之间。

光照下, 考虑光生电流以及串并联电阻损耗, 钙钛矿太阳电池的总电流可描述为

$$J = J_{ph} - J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] - \frac{V + R_s J}{R_{sh}} \quad (2.16)$$

其中  $J_{ph}$  为钙钛矿太阳电池的光生电流, 该值与电压无关, 因此不需要修正。

根据公式(2.16), 应用等效电路模型拟合钙钛矿太阳电池的电流密度-电压曲线时, 需要提取的 5 个拟合参数为光生电流  $J_{ph}$ , 理想因子  $n$ , 串联电阻  $R_s$ , 并联电阻  $R_{sh}$  以及饱和电流密度  $J_0$ 。过多的参数难以保证拟合结果的唯一性, 且理想因子将非辐射复合模糊化, 不利于设计人员根据器件性能分析调整设计策略。因此迫切需要提出一个既能较好拟合实际钙钛矿太阳电池伏安特性曲线, 又只需提取更少拟合参数, 还可以辨别不同非辐射复合类型及影响的理论模型。

## 2.4 基于细致平衡理论的改进等效电路模型

### 2.4.1 非辐射复合理论及电流公式

相比理想的S-Q电池, 实际的钙钛矿太阳电池中除了存在辐射复合, 非辐射复合已被证明是主要复合机制<sup>[52,53]</sup>, 严重影响了电池对载流子的输运收集能力。

钙钛矿太阳电池中主要存在四类复合机制, 如图2.3所示, 包括直接复合(又称辐射复合), 体SRH复合, 表面SRH复合和俄歇复合。其中体复合、表面复合和俄歇复合统称为非辐射复合。

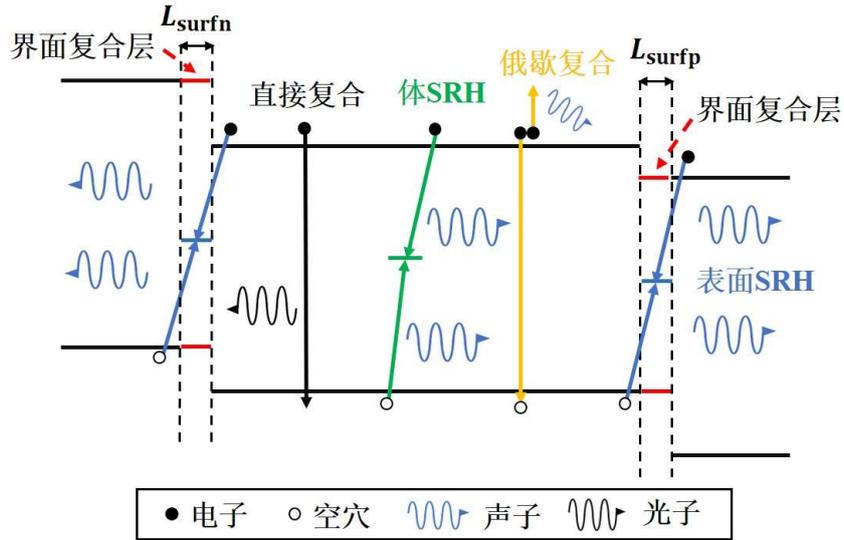


图2.3 钙钛矿太阳能电池内可能的复合途径示意图

根据等效电路模型，理想因子常用于辨别钙钛矿内的主导非辐射复合机制。其与复合类型的关系如下表所示<sup>[54]</sup>：

表2.1 不同复合类型在不同条件下的理想因子对应值

复合类型	载流子条件	理想因子
辐射复合	$n \approx p$	1
体SRH复合	$n \approx p$	2
表面SRH复合	$n \gg p$ 或 $p \gg n$	1
俄歇复合	$n \approx p$	2/3

当太阳能电池中只有辐射复合时，电池的总输出电流应与  $\exp(qV/(k_B T))$  成正比；当体 SRH 复合为主导复合机制时，电流应与  $\exp(qV/(2k_B T))$  成正比；当表面 SRH 复合占优时，电流应与  $\exp(qV/(k_B T))$  成正比；当俄歇复合占优时，电流应与  $\exp(3qV/(2k_B T))$  成正比。然而实际的钙钛矿太阳能电池中往往不只存在一种类型的复合机制，仅用理想因子难以准确判断各类非辐射复合损失在总效率损失中所占的比例，因而难以分析更为复杂的综合复合机理。现有的判别非辐射复合类型的方法，除了理想因子判定法外，主要有光谱测量法<sup>[55]</sup>、瞬态光电压测试

法<sup>[56,57]</sup>和阻抗谱分析法<sup>[58,59]</sup>等微扰测量方法。不幸的是，微扰法存在不能量化复合损失，且测量所需设备造价昂贵的缺点。因此为全面解决以上问题，本文提出复合电流分解法。基于该方法，可以有效区分不同非辐射复合机制对电池  $J-V$  曲线的影响。

直接复合指导带电子直接跃迁到价带并发出光子的过程，因此单位时间、单位体积内因直接复合而消失的电子-空穴对数，即直接复合率可写为

$$R_{\text{rad}} = \gamma np \quad (2.17)$$

其中  $\gamma$  为电子-空穴的直接复合系数， $n$  和  $p$  分别为电子浓度和空穴浓度。根据细致平衡理论，辐射复合电流可以用公式(2.4)描述。

俄歇复合指非平衡载流子从高能级向低能级跃迁发生复合时，将多余能量传递给另一个载流子而不发出光子的过程。一般，当半导体内载流子浓度足够高时，俄歇复合尤为重要。但对于钙钛矿太阳电池，实验表明其俄歇复合不显著<sup>[9]</sup>，因此在本文的建模中忽略俄歇复合。

缺陷辅助非辐射复合（SRH 复合）包括体 SRH 复合和表面 SRH 复合。在钙钛矿太阳电池中，杂质以及钙钛矿层晶界上的缺陷等在活性层禁带中形成复合中心能级，促使非平衡载流子通过复合中心能级复合并发射声子，称为载流子的体 SRH 复合。出现在钙钛矿层表面的缺陷同样在禁带形成复合中心能级，促使非平衡载流子的复合并发射声子，称为表面 SRH 复合。对于钙钛矿电池，非辐射复合损失主要由深能级缺陷（带隙中间的缺陷）造成<sup>[54]</sup>。

体 SRH 复合率由下式给出

$$R_{\text{bulk}} = \frac{np - n_i^2}{\tau_n(p + p_t) + \tau_p(n + n_t)} \quad (2.18)$$

其中  $n_i$  为钙钛矿本征载流子浓度， $p$  和  $n$  分别为非平衡空穴浓度和电子浓度， $\tau_p$  和  $\tau_n$  分别为非平衡空穴和电子的寿命， $p_t$  和  $n_t$  分别为陷阱空穴和电子的浓度。

对深能级缺陷造成的体复合，钙钛矿层满足  $n \approx p$ ， $n \gg n_t$ ， $p \gg p_t$ ，此时体 SRH 复合率可近似为

$$R_{\text{bulk}} \approx \frac{n}{\tau_n + \tau_p} \quad (2.19)$$

非平衡载流子的乘积为

$$np \approx n^2 = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{k_B T}\right) \quad (2.20)$$

其中,  $E_{Fp}$  和  $E_{Fn}$  分别为空穴和电子的准费米能级。当载流子的迁移率足够大时, 外加电压  $V = \frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{q}$ 。

因此, 体复合电流可写为

$$J_{\text{bulk}} = qR_{\text{bulk}}L_{\text{bulk}} = qL_{\text{bulk}}\gamma_{\text{bulk}}n_i \exp\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) \quad (2.21)$$

其中,  $L_{\text{bulk}}$  为钙钛矿层的厚度,  $\gamma_{\text{bulk}}$  为体复合系数。

假设表面复合主要发生在界面复合层, 在空穴传输层/钙钛矿层界面, 表面复合率由以下公式描述

$$R_{\text{surf}} = \frac{n^+ p^- - n_i^2}{\tau_{\text{surfn}}(p^- + p_t) + \tau_{\text{surfp}}(n^+ + n_t)} \quad (2.22)$$

其中,  $p^-$  为空穴传输层/钙钛矿层界面处, 靠近传输层侧的非平衡多子空穴浓度;  $n^+$  为空穴传输层/钙钛矿层界面处, 靠近钙钛矿侧的非平衡少子电子浓度。  $\tau_{\text{surfp}}$  和  $\tau_{\text{surfn}}$  分别为非平衡空穴和电子的寿命,  $p_t$  和  $n_t$  分别为陷阱空穴和电子的浓度。

对深能级缺陷造成的表面复合, 满足  $p^- \gg n^+$ ,  $n^+ \gg n_t$ ,  $p^- \gg p_t$ , 空穴传输层/钙钛矿层界面的复合率可近似为

$$R_{\text{surf}} \approx \frac{n^+}{\tau_{\text{surfn}}} \quad (2.23)$$

基于玻尔兹曼统计, 非平衡少子电子浓度为

$$n^+ = n_0^h \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) = \frac{n_i^2}{p_0^h} \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

其中  $n_0^h$  为空穴传输层/钙钛矿层界面处, 靠近钙钛矿侧的平衡少子电子浓度;  $p_0^h$  为空穴传输层/钙钛矿层界面处, 靠近钙钛矿侧的平衡多子空穴浓度。当改变空穴传输层相对于活性层价带的能级差和掺杂浓度时,  $p_0^h$  会发生改变。

因此, 推导得空穴传输层/钙钛矿界面的表面复合电流

$$J_{\text{surfn}} = qL_{\text{surfn}} \gamma_{\text{surfn}} n^+ = qL_{\text{surfn}} \gamma_{\text{surfn}} \frac{n_i^2}{p_0^h} \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

其中， $\gamma_{\text{surfn}}$  为空穴传输层/钙钛矿界面的表面复合系数， $L_{\text{surfn}}$  为空穴传输层/钙钛矿界面层的厚度，如图 2.3 左侧界面复合层。

同理，在钙钛矿层/电子传输层界面的表面复合电流为

$$J_{\text{surfp}} = qL_{\text{surfp}} \gamma_{\text{surfp}} p^- = qL_{\text{surfp}} \gamma_{\text{surfp}} \frac{n_i^2}{n_0^e} \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (2.26)$$

其中， $\gamma_{\text{surfp}}$  为电子传输层/钙钛矿界面的表面复合系数， $L_{\text{surfp}}$  为钙钛矿/电子传输层界面层的厚度，如图 2.3 右侧界面复合层。

假设  $\gamma_{\text{surfn}} \approx \gamma_{\text{surfp}}$ ， $n_0^e \approx p_0^h$ ，钙钛矿/传输层界面层的有效厚度为  $L_{\text{surf}}$ ，钙钛矿太阳能电池的表面复合电流即为

$$J_{\text{surf}} = qL_{\text{surf}} \gamma_{\text{surf}} \frac{n_i^2}{p_0^h} \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (2.27)$$

其中  $\gamma_{\text{surf}}$  为钙钛矿/传输层界面的表面复合系数 ( $\gamma_{\text{surf}} = \gamma_{\text{surfn}}$ )。

### 2.4.2 改进的等效电路模型

全面考虑非辐射体复合、非辐射表面复合、光学损失和欧姆电阻损失，改进的等效电路模型如图 2.4 所示。

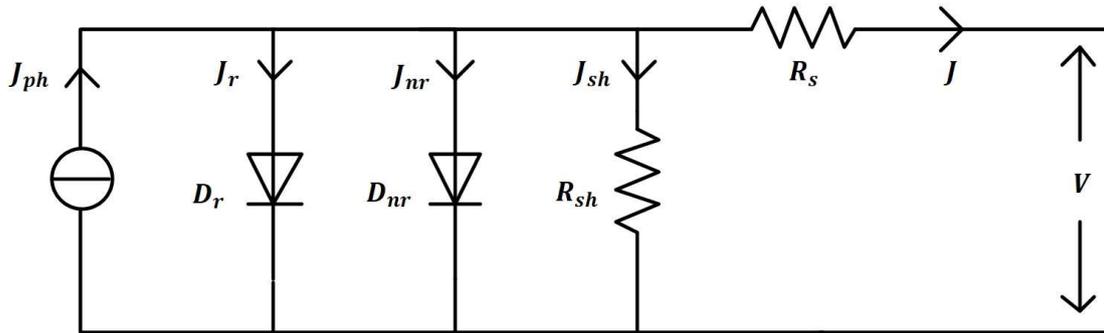


图 2.4 改进的等效电路模型示意图

该模型为双二极管模型，其中光生电流 $J_{ph}$ 由电流源描述，考虑光学设计的辐射复合电流由二极管 $D_r$ 描述，非辐射体复合和非辐射表面复合统一由二极管 $D_{nr}$ 描述。

模型的电流密度-电压方程表示为

$$J(V) = J_{ph} - J_r(V) - J_{\text{bulk}}(V) - J_{\text{surf}}(V) - J_{sh}(V) \quad (2.28)$$

其中 $V$ 为钙钛矿太阳电池工作时的光生电压， $J_r$ 为考虑了光学设计的辐射复合电流密度， $J_{\text{bulk}}$ 为非辐射体复合电流密度， $J_{\text{surf}}$ 为非辐射表面复合电流密度， $J_{sh}$ 为漏电流密度。

光生电流由下式计算得出

$$J_{ph} = q \int_0^{\infty} a(\lambda, L_{\text{bulk}}) \frac{\Gamma(\lambda)\lambda}{hc_0} d\lambda, \quad (2.29)$$

其中 $L_{\text{bulk}}$ 是钙钛矿层的厚度， $c_0$ 为光速， $\Gamma$ 为 AM 1.5G 下的太阳光谱， $\lambda$ 为波长， $q$ 为基本电荷。吸收率 $a$ 取决于钙钛矿活性层的厚度、电池所用材料的折射率和陷光结构设计等，如 2.2.2 节所述，可以根据光学结构修改。本文采用公式(2.11)作为器件的吸收率公式，或应用 Maxwell 方程求解器件的有效吸收率<sup>[60]</sup>。故在器件各层厚度、复折射率已知的前提下，本模型中光生电流的大小可通过数值方法获得，不再需要拟合提取。

结合公式(2.5)和公式(2.15)，得到辐射复合电流密度

$$J_r = J_{0,rad} (\exp(q(V + JR_s)/(k_B T)) - 1) \quad (2.30)$$

暗饱和辐射电流 $J_{0,rad}$ 为

$$J_{0,rad} = q \int_0^{\infty} a(\lambda, L_{\text{bulk}}) \frac{\Gamma_0(\lambda)\lambda}{hc_0} d\lambda, \quad (2.31)$$

其中， $\Gamma_0(\lambda)$ 是考虑角度限制后的太阳电池的黑体辐射谱

$$\Gamma_0(\lambda) = \frac{2\pi hc_0^2 \sin^2 \theta_m(\lambda)}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc_0}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (2.32)$$

其中 $\theta_m$ 是最大发射角。

非辐射电流  $J_{nr}$  包括体复合电流密度和表面复合电流密度，分别为

$$J_{\text{bulk}} = qL_{\text{bulk}}\gamma_{\text{bulk}}n_i \exp\left(\frac{q(V + JR_s)}{2k_B T}\right) \quad (2.33)$$

$$J_{\text{surf}} = qL_{\text{surf}}\gamma_{\text{surf}}\frac{n_i^2}{p_0^h} \exp\left(\frac{q(V + JR_s)}{k_B T}\right) \quad (2.34)$$

其中，表面复合系数为  $\gamma_{\text{surf}}$ ，体复合系数为  $\gamma_{\text{bulk}}$ ，钙钛矿的本征载流子浓度为  $n_i$ ， $L_{\text{bulk}}$  为钙钛矿层的厚度， $L_{\text{surf}}$  为钙钛矿层/传输层界面的有效厚度， $p_0^h$  为空穴传输层/钙钛矿层界面，钙钛矿一侧的平衡空穴浓度（也可以是电子传输层/钙钛矿层界面，钙钛矿一侧的平衡电子浓度  $n_0^e$ ）。

漏电流密度为

$$J_{sh} = \frac{V + JR_s}{R_{sh}} \quad (2.35)$$

基于公式(2.28)，根据改进的等效电路模型，可以通过优化算法（MATLAB优化工具箱）拟合实际钙钛矿太阳电池的  $J-V$  曲线，提取体复合系数  $\gamma_{\text{bulk}}$ 、表面复合系数  $\gamma_{\text{surf}}$ 、串联电阻  $R_s$  和并联电阻  $R_{sh}$ ，从而进行电池伏安特性的描述。通过以上四个参数的数值分析，可以评估电池内体复合，表面复合，电极、界面损耗以及漏电流对电池性能的影响。同时，通过绘制  $J_{\text{bulk}}-V$ ， $J_{\text{surf}}-V$  和  $J_{sh}-V$  曲线，可以进一步分析电压扫描过程中各损失机制随电压的变化情况，直观研究各机制在不同阶段对电池的影响。除此之外，还可以通过效率损失的量化，辨别电池内的主要损失机制，为电池未来的优化方向提供思路。

## 2.5 小结

本章介绍了常见的描述钙钛矿太阳电池伏安特性的模型并进行了模型优缺点的分析。此外，详细介绍了细致平衡理论和传统的等效电路模型。推导了非辐射复合体电流和非辐射复合表面电流的解析式。并在细致平衡理论，传统等效电路模型和非辐射复合电流解析式的基础上，提出了改进的等效电路模型。该模型较全面地考虑了光学损失、欧姆损失、非辐射体复合损失和非辐射表面复合损失，

是一个描述实际钙钛矿太阳能电池伏安特性的有效分析工具。除此之外，基于该模型的提取参数以及  $J_{\text{bulk}} - V$  ,  $J_{\text{surf}} - V$  和  $J_{\text{sh}} - V$  曲线，可以更为直观地量化各损失机制，判断电池内的主导损失类型，并分析损失机制在电压扫描过程中对电池工作特性的影响，为电池逼近Shockley-Queisser理论极限提供指导。

### 3 描述载流子输运的改进等效电路模型仿真及实验结果分析

根据前章的模型介绍,改进的等效电路模型可刻画实际钙钛矿太阳电池的载流子输运过程,拟合其伏安曲线,并分析影响电池效率的损失因素。为了验证模型仿真实际钙钛矿太阳电池伏安曲线的可靠性,判断模型量化欧姆电阻损失、非辐射体复合损失和非辐射表面复合损失的能力,本章将等效电路模型的拟合结果分别与漂移-扩散模型仿真结果,以及实验数据进行对比、分析,探究其内在物理。

#### 3.1 漂移-扩散模型

##### 3.1.1 漂移-扩散模型的发展历史

漂移-扩散模型是仿真载流子动力学不可或缺的工具,也是半导体物理的主导方程,其地位和电磁学、光学领域的麦克斯韦方程相当。基于漂移-扩散模型,可以探究材料载流子迁移率、寿命、势垒等钙钛矿太阳电池常见参数对电池工作性能的影响,进而分析电池工作过程中的载流子传输、复合和收集等物理过程。

2014年,Foster课题组基于漂移-扩散方程和泊松方程建立了钙钛矿太阳电池的电学行为研究模型<sup>[61]</sup>。随后,大量模型与算法随之出现。2015年,van Reenen课题组发现:分析有机-无机卤化物铅钙钛矿太阳电池,需综合考虑电子和离子的运动,并引入结合离子运动的修正漂移-扩散模型,以分析太阳电池的迟滞效应<sup>[62]</sup>。2018年,Courtier课题组基于匹配渐进分析法,推导出简化的表面极化模型<sup>[63]</sup>。然后针对模型的短德拜长度问题对表面极化模型进行了进一步的数值优化<sup>[64]</sup>。以上模型都主要侧重于对算法的修正及模型精度的提高,然而为精确模拟实际的钙钛矿太阳电池光伏器件,效率损失机制的综合考虑也极为重要。

2017年,为探求逼近 Shockley-Queisser 极限的方法,Xingang Ren 等<sup>[65]</sup>研究了漂移-扩散模型与细致平衡模型之间的关联。他们认为准确的辐射复合求解,消除非辐射复合和抽取/注入势垒的损失是实现漂移-扩散模型和细致平衡模型一致性的关键条件。因此,采用考虑光学损失的 Roosbroeck-Shockley 公式,及

设置选择性电极边界条件后，漂移-扩散模型模拟的伏安曲线就等价于理想电池的 S-Q 极限伏安曲线。用同样思路，漂移-扩散模型也可用于验证改进的电路模型。具体地，由于漂移-扩散模型在半导体领域具有与麦克斯韦方程在电磁或光学领域相当的地位，当设置漂移-扩散模型参数得到仿真的伏安曲线，并用等效电路模型对该曲线进行参数反求时，通过两个模型间参数的对比，可以可靠地验证等效电路模型拟合参数的正确性。除此之外，通过等效电路模型中各子电流的占比，可直观判断模型分析得到的物理是否与漂移-扩散模型预设的物理相符。

### 3.1.2 漂移-扩散模型

为验证改进等效电路模型对钙钛矿电池  $J-V$  曲线损失机制分析的准确性，本章选用较为理想情况下的漂移-扩散模型仿真结果。并且，设置选择性电极边界条件，以避免电极表面复合对电池工作的干扰。

描述器件特性的漂移-扩散模型由泊松方程，漂移-扩散方程和连续性方程组成：

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_r \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -q(p - n) \quad (3.1)$$

$$\begin{cases} J_n = -q\mu_n n \frac{\partial \psi_n}{\partial x} + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \\ J_p = -q\mu_p p \frac{\partial \psi_p}{\partial x} - qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \end{cases} \quad (3.2)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G - R \\ \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G - R \end{cases} \quad (3.3)$$

其中， $n$  和  $p$  分别为电子浓度和空穴浓度， $\psi_n$  为电子电势， $\psi_p$  为空穴电势，电子电流密度和空穴电流密度分别为  $J_n$  和  $J_p$ ， $\mu_n$  和  $D_n$  分别为电子的迁移率和扩散系数， $\mu_p$  和  $D_p$  分别为空穴的迁移率和扩散系数， $G$  为产生率， $R$  为复合率。

由于钙钛矿太阳电池中的复合机制主要包括辐射复合，非辐射体复合和非辐射表面复合，因此复合率可表示为

$$R = R_{\text{rad}} + R_{\text{bulk}} + R_{\text{surf}} \quad (3.4)$$

辐射复合  $R_{\text{rad}}$ ，非辐射体复合  $R_{\text{bulk}}$  和非辐射表面复合  $R_{\text{surf}}$  分别由以下方程给出

$$\begin{cases} R_{\text{rad}} = B_{\text{rad}}(np - n_i^2) \\ R_{\text{bulk}} = \frac{np - n_i^2}{\tau_n(p + p_t) + \tau_p(n + n_t)} \\ R_{\text{surf}} = \frac{n^+p^- - n_i^2}{\tau_{\text{surfn}}(p^- + p_t) + \tau_{\text{surfp}}(n^+ + n_t)} \end{cases} \quad (3.5)$$

其中， $B_{\text{rad}}$  为辐射复合系数。

同样，产生率可分为光产生率  $G_{\text{ph}}$  和热平衡情况下的暗产生率  $G_{\text{dark}}$ ，即

$$G = G_{\text{ph}} + G_{\text{dark}} \quad (3.6)$$

选择性电极边界条件设置为：

$$\begin{cases} J_{nc} = S_{nc}(n - n_{0c}) \\ J_{na} = S_{na}(n - n_{0a}) \\ J_{pc} = S_{pc}(p - p_{0c}) \\ J_{pa} = S_{pa}(p - p_{0a}) \end{cases} \quad (3.7)$$

其中阴极电子的表面复合速率为  $S_{nc} = \infty$ ，阳极电子的表面复合速率为  $S_{na} = 0$ ，阴极空穴的表面复合速率为  $S_{pc} = 0$ ，阳极空穴的表面复合速率为  $S_{pa} = \infty$ 。界面处阴极电子和空穴浓度，阳极电子和空穴浓度分别为  $n_{0c}$ ， $p_{0c}$ ， $n_{0a}$  和  $p_{0a}$ 。

## 3.2 漂移-扩散模型仿真分析

### 3.2.1 仿真参数设置

本章漂移-扩散模型使用的钙钛矿太阳能电池器件结构为电子传输层 200 nm / 钙钛矿活性层 500 nm / 空穴传输层 200 nm<sup>[66]</sup>，主要仿真参数由表 3.1 给出。因此，模型中钙钛矿活性层的本征载流子浓度可通过计算得出  $n_i = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) = 4.336 \times 10^5 \text{ /cm}^3$ 。同时，仿真得空穴传输层/钙

钛矿层界面，靠近钙钛矿一侧的平衡空穴浓度为  $p_0^h = 9.29 \times 10^{10} / \text{cm}^3$ ；钙钛矿层/电子传输层界面，靠近钙钛矿一侧的平衡电子浓度为  $n_0^e = 9.29 \times 10^{10} / \text{cm}^3$ 。

表3.1 漂移-扩散模型仿真参数表

参数	符号[单位]	值	参考文献
电子传输层/钙钛矿层/ 空穴传输层 的相对介电常数	$\epsilon_r$	4/31/4	[67]
钙钛矿层电子/空穴 迁移率	$\mu_n / \mu_p$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	20	[68]
内建电场	$V_{bi}$ [V]	0.8	[22]
禁带宽度	$E_g$ [eV]	1.6	[69,70]
态密度	$N_c / N_v$ [ $/\text{cm}^3$ ]	$10^{19}$	[66]
钙钛矿层/传输层界面 的有效厚度	$L_{\text{surf}}$ [nm]	0.02	[71]

为全面分析 2.4.2 节提出的改进等效电路模型对于体复合、表面复合、串联电阻、并联电阻的量化分析能力，探究该等效电路模型区分钙钛矿太阳能电池内主导非辐射复合的能力，本文选用较为理想情况下的仿真案例。考虑到实际电池常同时存在体复合和表面复合的情况，仿真仅存在一种类型的非辐射复合和不存在非辐射复合的模型，能更为准确地分析漂移-扩散模型和等效电路模型间的物理对应关系，以及各参数间的匹配关系。其中，具有典型器件物理的四种模型参数设置如下：

(1) Case 1 (或 Bulk\_s)：仅存在较小的体复合，即设  $\tau_{\text{bulk}} = 100 \text{ ns}$  [71]， $\tau_{\text{surf}} = \text{Inf}$ 。电子和空穴传输层多子迁移率为  $\mu_{\text{maj}} = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，少子迁移率为无限小。

(2) Case 2 (或 Bulk\_1)：仅存在较大的体复合，即设  $\tau_{\text{bulk}} = 1 \text{ ns}$ ， $\tau_{\text{surf}} = \text{Inf}$ 。电子和空穴传输层多子迁移率为  $\mu_{\text{maj}} = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，少子迁移率为无限小。

(3) Case 3 (或 CTL) : 不存在非辐射复合, 设电子和空穴传输层的多子迁移率为  $\mu_{\text{maj}} = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 少子迁移率为  $\mu_{\text{min}} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

(4) Case 4 (或 Surf) : 仅存在表面复合, 即设  $\tau_{\text{surf}} = 1 \text{ ns}$ ,  $\tau_{\text{bulk}} = \text{Inf}$ 。电子和空穴传输层多子迁移率为  $\mu_{\text{maj}} = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 少子迁移率为无限小。

### 3.2.2 仿真结果分析

图 3.1 (a, b, c, d) 分别为改进的等效电路模型拟合 Bulk\_s、Bulk\_l、CTL、Surf 四种情况下钙钛矿太阳能电池伏安曲线的仿真结果。其  $J-V$  拟合曲线与实验曲线的相对拟合误差分别为 1.01%, 2.55%, 0.31%, 0.20%。小于 3% 的相对拟合误差, 表明改进的等效电路模型可以较好地描述钙钛矿太阳能电池的  $J-V$  特性。

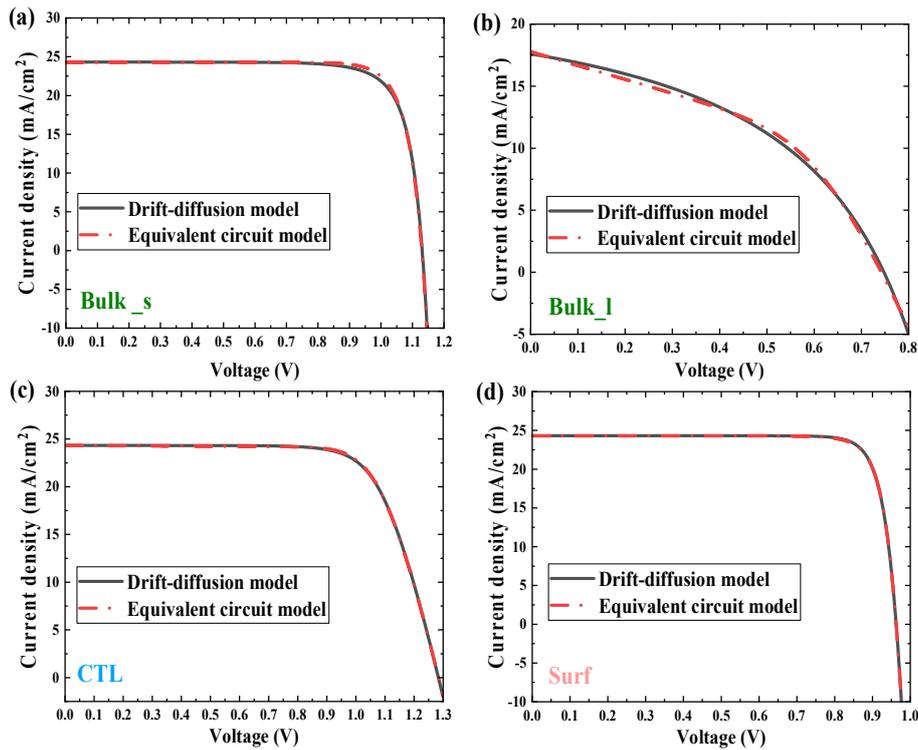


图 3.1 钙钛矿太阳能电池的仿真结果图

等效电路模型的拟合参数 ( $\gamma_{\text{bulk}}$ ,  $\gamma_{\text{surf}}$ ,  $R_s$  和  $R_{sh}$ ) 和钙钛矿太阳能电池性能参数的计算结果由表 3.2 给出。除此之外, 考虑到漂移-扩散模型和等效电路模型具有统一性, 可通过对比等效电路模型的非辐射体复合系数拟合值、表面复合系数拟合值和漂移-扩散模型的体载流子寿命设定值、表面载流子寿命设定值, 验

证等效电路模型仿真结果的可靠性。由 2.4.1 节可知,  $\tau = 1/\gamma$ , 故列表 3.3 计算模型非辐射复合系数和载流子寿命之间的关系。

表3.2 不同情况下等效电路模型拟合电池  $J-V$  曲线的特征参数表

参数 \ 组别	Bulk_s	Bulk_l	CTL	Surf
$\gamma_{\text{bulk}} [\text{s}^{-1}]$	$2.07 \times 10^6$	$1.77 \times 10^9$	$8.75 \times 10^4$	$1.30 \times 10^7$
$\gamma_{\text{surf}} [\text{s}^{-1}]$	$3.48 \times 10^5$	$3.43 \times 10^8$	$8.60 \times 10^{-1}$	$1.95 \times 10^9$
$R_s [\text{Ohm cm}^2]$	$3.34 \times 10^{-3}$	8.96	$7.03 \times 10^{-1}$	$3.84 \times 10^{-1}$
$R_{sh} [\text{Ohm cm}^2]$	$1.46 \times 10^6$	$8.11 \times 10^1$	$7.00 \times 10^3$	$9.24 \times 10^6$
$J_{sc} [\text{mA/cm}^2]$	24.28	17.76	24.32	24.30
$V_{oc} [\text{V}]$	1.13	0.74	1.28	0.96
$FF [\%]$	82.33	43.90	73.15	84.32
$PCE [\%]$	22.58	5.79	22.85	19.74

表3.3 等效电路模型拟合电池参数与漂移-扩散模型的预设参数比较表

参数 \ 组别	Bulk_s	Bulk_l	CTL	Surf
$\tau_{\text{bulk}} [\text{s}]$	$1.00 \times 10^{-7}$	$1.00 \times 10^{-9}$	Inf	Inf
$\frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} [\text{s}^{-1}]$	$1.00 \times 10^7$	$1.00 \times 10^9$	Inf small	Inf small
$\gamma_{\text{bulk}} [\text{s}^{-1}]$	$2.07 \times 10^6$	$1.77 \times 10^9$	$8.75 \times 10^4$	$1.30 \times 10^7$
$\tau_{\text{surf}} [\text{s}]$	Inf	Inf	Inf	$1.00 \times 10^{-9}$
$\frac{1}{\tau_{\text{surf}}} [\text{s}^{-1}]$	Inf small	Inf small	Inf small	$1.00 \times 10^9$
$\gamma_{\text{surf}} [\text{s}^{-1}]$	$3.48 \times 10^5$	$3.43 \times 10^8$	$8.60 \times 10^{-1}$	$1.95 \times 10^9$

比较表 3.3, 对于 Bulk\_s 组, 漂移-扩散模型中体载流子寿命的预设值为  $\tau_{\text{bulk}} = 100 \text{ ns}$ , 表面载流子寿命为  $\tau_{\text{surf}} = \text{Inf}$ 。根据  $\tau = 1/\gamma$ , 对应的等效电路体、表面复合系数计算值应分别为  $1.00 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  和无限小。基于改进的等效电路模型, 拟合得复合系数  $\gamma_{\text{bulk}} = 2.07 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , 约为预设  $\frac{1}{\tau_{\text{bulk}}}$  的  $\frac{1}{5}$ , 说明拟合得到的体复合系数与预设体载流子寿命的倒数间误差较小, 尚在可接受范围内。表面复合系数的拟合结果为  $\gamma_{\text{surf}} = 3.48 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。相比体复合系数拟合值, 表面复合系数拟合值显著小 (约 1 个数量级), 故可认为该钙钛矿太阳电池内表面复合较弱, 与体复合为主导复合机制的物理相符。对于 Bulk\_1 组, 漂移-扩散模型对应的等效电路计算值应为  $\frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} = 1.00 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  和  $\frac{1}{\tau_{\text{surf}}} = \text{Inf small}$ , 而等效电路的实际拟合值分别为  $1.77 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  和  $3.43 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 。对比计算值和拟合值, 体复合系数的拟合误差极小 (约为计算值  $\frac{1}{\tau_{\text{bulk}}}$  的两倍), 即体复合系数拟合结果可靠; 体复合系数拟合值比表面复合系数拟合值高约 1 个数量级, 表明此时体复合仍为电池的主导非辐射复合机制。另外, 比较 Bulk\_s 组和 Bulk\_1 组的非辐射复合系数数值大小, 发现 Bulk\_1 组电池的非辐射复合明显更为剧烈, 即造成了更大的效率损失。对于 Surf 组, 根据漂移-扩散模型预设值计算的体复合系数和表面复合系数应分别为无限小和  $1.00 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , 而实际上拟合得到  $\gamma_{\text{bulk}} = 1.30 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{surf}} = 1.95 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  (约为计算值  $\frac{1}{\tau_{\text{surf}}}$  的两倍)。同样, 表面复合系数的拟合误差在可接受范围内, 且根据  $\gamma_{\text{bulk}}$  和  $\gamma_{\text{surf}}$  的大小, 判断电池内的主导复合机制为表面复合, 与漂移-扩散模型的预设条件一致。对于 CTL 组, 漂移-扩散模型设置的体载流子寿命和表面载流子寿命均为无穷大, 则等效电路模型参数的计算值应均为无限小。基于改进的等效电路模型, 其实际拟合值分别为  $\gamma_{\text{bulk}} = 8.75 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{surf}} = 0.86 \text{ s}^{-1}$ 。对比 Bulk\_s、Bulk\_1 和 Surf 组, 可以发现 CTL 组的体复合系数和表面复合系数拟合值都极小, 说明 CTL 组基本满足了漂移-扩散模型载流子寿命与等效电路模型复合系数的对应关系。因此, 在已知钙钛矿/传输层有效界面厚度  $L_{\text{surf}}$  和空穴传输层/钙钛矿界面靠近钙钛矿侧平

平衡空穴浓度  $p_0^h$  (或  $n_0^e$ ) 的情况下, 比较等效电路模型的拟合参数  $\gamma_{\text{bulk}}$  和  $\gamma_{\text{surf}}$ , 可以粗略判断钙钛矿太阳电池内的非辐射复合状况。

另外, 根据表 3.2, 还可以粗略分析欧姆电阻对电池的影响。**Bulk\_s** 组和 **Surf** 组的串联电阻都很小, 而并联电阻都很大。当减小传输层迁移率时 (**CTL** 组), 串联电阻较以上两组增大, 并联电阻减小。而当显著增大体复合系数时 (**Bulk\_1** 组), 拟合得串联电阻  $R_s = 8.96 \text{ Ohm cm}^2$ , 并联电阻  $R_{sh} = 81.1 \text{ Ohm cm}^2$ , 分别为四组串联电阻拟合结果的最大值, 并联电阻的最小值, 说明该情况下电池的串并联电阻损失显著增加。然而单纯比较串联电阻、并联电阻的数值大小不能直观判断电阻造成的损失情况, 需要更为有效的比较方法和量化策略。

根据表 3.2, 综合考虑非辐射复合系数和欧姆电阻, 可以发现由于极大的非辐射复合系数和欧姆电阻损失, **Bulk\_1** 组的短路电流和开路电压为四组中的最小值, 于是该组的填充因子和光电转换效率同样为四组中的最小值。相反, 由于 **CTL** 组具有极小的非辐射复合, 获得了四组中的最高光电转换效率、短路电流和开路电压。

为更直观准确地理解非辐射复合物理, 了解各损失机制随电压扫描的变化情况, 量化各损失机制对电池的影响, 首先根据 2.4.2 节中的公式(2.28), 对等效电路模型拟合得到的总电流密度进行分解, 并绘制  $J_{\text{bulk}} - V$ ,  $J_{\text{surf}} - V$  和  $J_{sh} - V$  曲线, 如图 3.2 所示。随后, 根据附录中量化效率损失的策略, 分析串联电阻、并联电阻、体复合和表面复合对钙钛矿太阳电池工作特性的影响, 如图 3.3 所示。

对于图 3.2 (a), 即 **Bulk\_s** 组, 可以发现在  $0 \sim 0.8 \text{ V}$  ( $V_{bi} = 0.8 \text{ V}$ ) 的电压扫描过程中,  $J_{\text{bulk}}$  和  $J_{\text{surf}}$  变化不显著。而从  $V_{bi}$  开始,  $J_{\text{bulk}}$  随着增大的电压以指数规律增大,  $J_{\text{surf}}$  稍滞后于  $J_{\text{bulk}}$  同样随着电压以指数规律增大, 且  $J_{\text{bulk}}$  始终大于  $J_{\text{surf}}$ 。说明 **Bulk\_s** 组电池中体复合为主导非辐射复合机制。根据图 3.3 可知, 体复合造成了 91.18% 的效率损失。对于图 3.2 (b), 即 **Bulk\_1** 组, 发现在整个电压扫描过程中,  $J_{\text{surf}}$  始终无明显变化, 约为 0。同样在  $0 \text{ V} \sim 0.4 \text{ V}$  的电压扫描过程中,  $J_{\text{bulk}}$  变化不显著。直到  $0.4 \text{ V} \sim V_{oc}$  电压区间,  $J_{\text{bulk}}$  以指数规律增大。说明体复合仍为 **Bulk\_1** 组电池的主导复合机制, 相比于表面复合造成的 0.33% 效率损失, 其造成了 53.41% 的效率损失。对于图 3.2 (c) (**CTL** 组), 可以发现在整个扫描过程中,  $J_{\text{surf}}$  无明显变化, 而  $J_{\text{bulk}}$  从  $V_{bi}$  开始以指数规律增大。同时

根据图 3.3 得知体复合造成了 57.28%的效率损失，表面复合几乎没有造成效率损失，表明在 CTL 组钙钛矿太阳能电池中体复合为主导复合机制。考虑到电路模型在极端情况下存在误差，尽管 CTL 组漂移-扩散模型的预设条件为不存在体复合和表面复合，然而因为该极端误差的存在，导致拟合结果中出现体复合损失。图 3.2 (c) 直观表明，由于体复合损失的存在，极大程度上降低了该组电池的填充因子。对于 Surf 组，在 0~0.8 V 的电压扫描过程中， $J_{\text{bulk}}$  和  $J_{\text{surf}}$  变化不显著。而从  $V_{bi}$  开始， $J_{\text{bulk}}$  和  $J_{\text{surf}}$  均随着电压以指数规律增大，但  $J_{\text{bulk}}$  的增长速度明显慢于  $J_{\text{surf}}$ ，说明电池中表面复合为主导复合机制，且电池中存在一定的体复合。其中，体复合造成了该电池 22.41%的效率损失，而表面复合造成了 77.59%的效率损失。

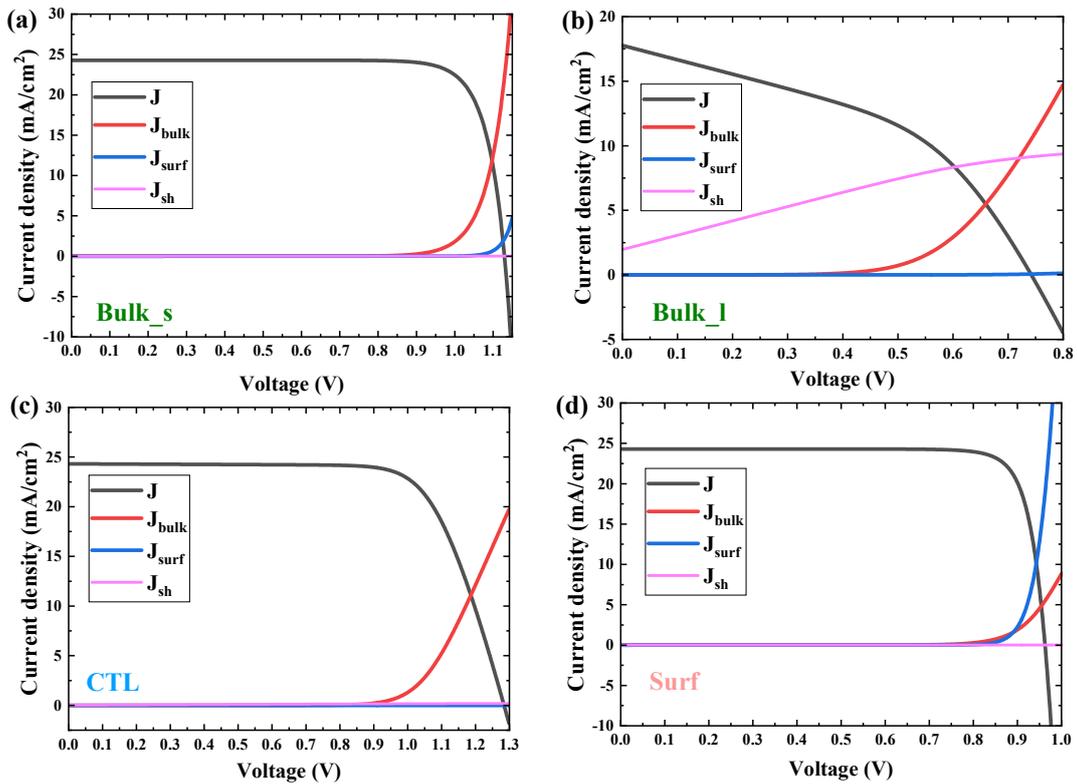


图 3.2 钙钛矿太阳能电池不同组分电流随电压变化曲线的示意图

已知，载流子传输层/钙钛矿界面，电极/载流子传输层界面，电极本身的方块电阻等的欧姆损失是造成串联电阻损失的主要原因；电池内的缺陷、针孔等的漏电流损失是造成并联电阻损失的主要原因，接下来对钙钛矿太阳能电池的欧姆损失情况进行分析。考虑到漂移-扩散模型不能仿真横向传输且不被两侧电极收集

的漏电流，故一般情况下，应用等效电路模型仿真Bulk\_s、Bulk\_l、CTL和Surf组时，得到的并联电阻损耗应均为0%。分析图3.2和图3.3，发现与表3.2的分析一致，Bulk\_s组和Surf组的电阻电流都很小，其串并联电阻造成的效率损失均为0，即电池中几乎不存在欧姆损耗。对应于漂移-扩散模型的预设条件， $\mu_{\text{maj}} = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $\mu_{\text{min}} \approx 0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，可知以上两种情况对应的电池的传输层均为高电导的多子传输层（少子阻挡层），因此电池中串联电阻损耗应极小。该结论与拟合结果一致。当减小传输层迁移率至 $\mu_{\text{maj}} = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 后，随着传输层阻抗的增加，电池的串联电阻损耗也随之增加，至42.16%。综上，说明等效电路模型能很好地描述串联电阻损耗对电池的影响。然而，对于并联电阻，与其他三组并联电阻造成的效率损失为0不同，Bulk\_l组的并联电阻造成了约42.26%的效率损失。不相符的并联电阻损失表明等效电路模型通过引入额外的并联电阻，对伏安特性进行补偿，以保证模型的拟合精度。但在一般情况下，改进的等效电路模型能较好地匹配并联电阻对应的物理。

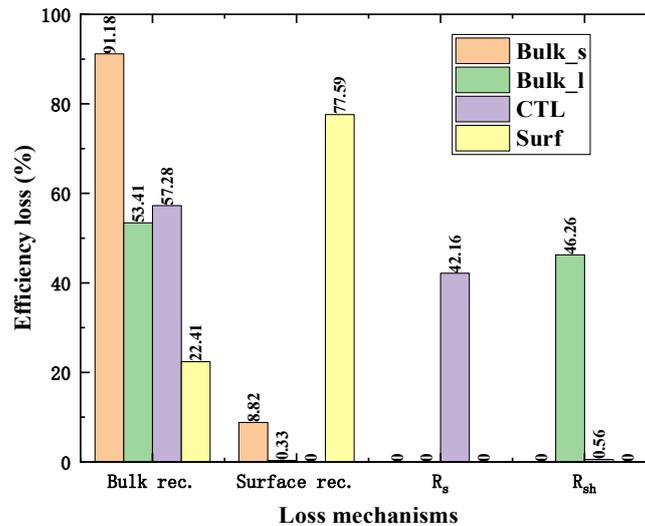


图 3.3 四种情况下钙钛矿太阳能电池的效率损失示意图

结合Bulk\_l的异常并联电阻和CTL的异常非辐射复合，发现改进的等效电路模型实际上不能完全等价于漂移-扩散模型或实际的钙钛矿太阳能电池。在极端情况下，比如体复合系数极大的Bulk\_l情况，需要用 $R_{sh}$ 来补充描述极大的体复合对电池 $J-V$ 特性的影响；比如CTL组，和极大体复合率组一样，它们都造成了空间载流子的大量堆积，进而导致器件的伏安特性偏离了之前解析推导的玻尔兹

曼统计关系（公式(2.30)，(2.33)和(2.34)），对应于等效电路模型即需要较大的体复合来补偿该误差。对于这些极端情况，则需考虑引入不同光强下的伏安曲线进行联合拟合，降低预测误差。综上，常规情况下，本文提出的等效电路模型可有效分辨钙钛矿太阳电池中的主导非辐射复合机制，且可以通过量化各损失机制，分析各机制对电池工作特性的影响，从而有利于提出更具针对性的光电转换效率优化方案。

### 3.3 实验结果分析

上一节已将本文提出的等效电路模型与漂移-扩散模型对比，通过参数匹配验证了等效电路模型的可靠性。接下来，为进一步验证模型仿真实际钙钛矿太阳电池的可行性和实用性，对经不同晶界工程优化的钙钛矿太阳电池实验数据进行分析<sup>[72]</sup>。Control 代表对照组 MAPbI<sub>3</sub> 太阳电池（未在钙钛矿层引入路易斯酸或路易斯碱官能团），DTS 代表在钙钛矿层引入 DTS 的 MAPbI<sub>3</sub> 太阳电池，PCBM 代表在钙钛矿层引入 PCBM 的 MAPbI<sub>3</sub> 太阳电池，DR3T 代表在钙钛矿层引入 DR3T 的 MAPbI<sub>3</sub> 太阳电池。表 3.4 给出了经不同晶界工程处理的电池的等效电路拟合参数，其中由于电池参数  $L_{\text{surf}}$  和  $p_0^h$  未知，引入  $U_{\text{surf}} = \frac{L_{\text{surf}} \gamma_{\text{surf}}}{p_0^h}$  以描述表面复合对钙钛矿太阳电池伏安特性的影响。

根据表 3.4，钙钛矿层引入 PCBM、DTS 和 DR3T 后，相比于 Control，钙钛矿太阳电池的体复合系数依次显著减小，短路电流、开路电压依次增大。表明引入 PCBM、DTS 和 DR3T 可以有效钝化钙钛矿活性层中的缺陷，显著减小体复合，从而提高钙钛矿太阳电池的效率，优化其性能。其中，DR3T 的晶界钝化作用明显优于 DTS 和 PCBM。

图 3.4 (a) 为 Control 组等效电路模型的拟合  $J-V$  曲线（黑色实线）和实验  $J-V$  曲线（绿色虚线），其相对拟合误差为 1.08%。图 3.4 (b) 为引入 DTS 后的电池拟合曲线和实验伏安特性曲线，其相对拟合误差为 0.70%。图 3.4 (c) 为引入 PCBM 后的  $J-V$  曲线，其理论和实验的相对拟合误差为 0.72%。图 3.4 (d) 为引入 DR3T 后的曲线，其相对拟合误差为 0.95%。小于 1.5% 的拟合误差，再一次证明了该等效电路模型仿真钙钛矿太阳电池伏安特性的可靠性与准确性。

表3.4 经不同晶界工程处理的钙钛矿太阳能电池的拟合参数表

参数 \ 类型	Control	DTS	PCBM	DR3T
$\gamma_{\text{bulk}} [\text{s}^{-1}]$	$7.43 \times 10^6$	$1.89 \times 10^6$	$1.98 \times 10^6$	$7.17 \times 10^5$
$U_{\text{surf}} [\text{nm cm}^3/\text{s}]$	$9.65 \times 10^{-7}$	$8.61 \times 10^{-7}$	$6.12 \times 10^{-6}$	$1.96 \times 10^{-6}$
$R_s [\text{Ohm cm}^2]$	2.10	3.71	3.89	4.20
$R_{sh} [\text{Ohm cm}^2]$	$1.73 \times 10^3$	$1.83 \times 10^3$	$1.54 \times 10^3$	$1.63 \times 10^3$
$J_{sc} [\text{mA}/\text{cm}^2]$	21.29	22.50	22.03	22.95
$V_{oc} [\text{V}]$	1.06	1.11	1.09	1.12
$FF [\%]$	76.03	77.16	78.17	77.05
$PCE [\%]$	17.24	19.34	18.78	19.77

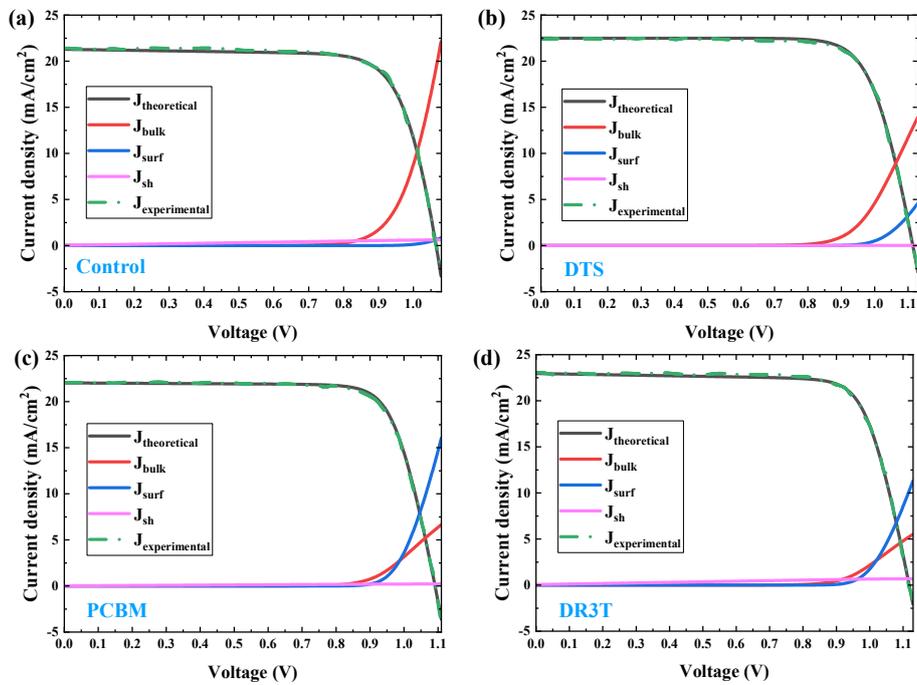


图 3.4 钙钛矿太阳能电池不同组分电流随电压变化的曲线示意图

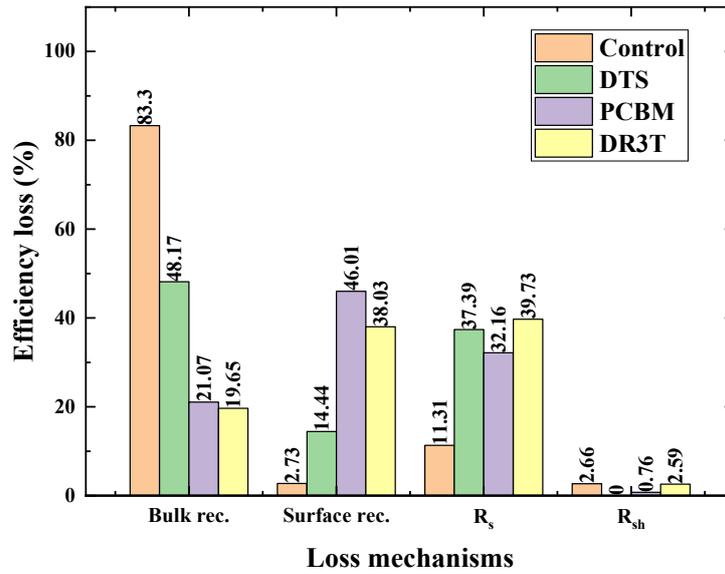


图 3.5 经不同晶界工程处理的钙钛矿太阳能电池效率损失示意图

根据图 3.4 和图 3.5，可以看出未进行晶界工程处理的 Control 组钙钛矿太阳能电池的主导非辐射复合机制为体复合，其造成了高达 83.3% 的效率损失。当钙钛矿层引入 DTS 后，体复合损失减小为 48.06%；但同时表面复合增大，造成了 14.4% 的效率损失。当钙钛矿层引入 PCBM 后，体复合损失继续降低至 21.07%，而表面复合增大至 46.01%，此时电池内的主导非辐射复合机制转变为表面复合。引入 DR3T 后，体复合造成的损失降至两者最低为 19.65%，而表面复合造成的损失较 PCBM 小，占效率损失的 38.03%。表面复合同样为 DR3T 组的主导非辐射复合机制。根据文献[72]的分析可知，通过 DTS、PCBM 和 DR3T 分子与钙钛矿间的相互作用，可有效促进活性层缺陷的钝化，从而显著减小电池内的体复合损失。另外，与 Control 相比，DTS 和 PCBM 对 MAPbI<sub>2</sub> 活性层有更大的能极差，因此引入 DTS 或 PCBM 会在一定程度上阻碍载流子的输运，导致串联电阻损失增加。而引入 DR3T 的明显效果是使钙钛矿中的缺陷态更浅，从而产生较大的表面复合损失。综上所述，本文提出的等效电路模型拟合实验数据的结果与文献的分析结果基本保持一致。因此，基于改进的等效电路模型，可以有效辨别电池内的主导非辐射复合类型，量化损失机制并找出对电池效率影响最大的损失机制，帮助制订电池的性能优化方案，有助于理解电压扫描过程中电池的工作特性和机理。

### 3.4 小结

通过漂移-扩散模型的仿真，及实验数据的对比，验证了本文提出的等效电路模型的可靠性和实用性。该等效电路模型拟合钙钛矿太阳能电池电流密度-电压特性曲线的相对拟合误差在 3% 之内。基于该模型，通过拟合电池的  $J-V$  曲线，可提取体复合系数、表面复合系数、串联电阻和并联电阻，以分别描述体复合、表面复合、串联电阻和并联电阻对电池效率的影响。另外，通过绘制体复合、表面复合和漏电流伏安曲线，及量化效率损失，可研究电压扫描过程中不同损失对电池工作特性的影响，辨别主导损失机制，准确定位性能优化的关键点。

同时，结合上述分析，发现寻找合适的载流子阻挡层可有效减小串联电阻损失。除此之外，优化光学结构设计，钝化钙钛矿层及其界面的缺陷，可以有效减小光学损失、非辐射复合和并联电阻损失，优化钙钛矿太阳能电池的性能<sup>[73]</sup>。

## 4 描述离子迁移的等效电路模型

本章首先总结了描述迟滞现象的常见等效电路模型。参考常见的等效电路模型，以及前章提出的改进等效电路模型，本章提出将不受迟滞影响的载流子输运和受迟滞影响的载流子输运分离的新颖等效电路模型。基于该等效电路模型和非线性电容理论，可描述迟滞现象。同时，由于该模型中电容电流为未知量，进一步提出描述迟滞的电容电流求解思路。具体求解计算过程与典型结果见第五章。

### 4.1 传统等效电路模型

基于等效电路模型，Seki等认为传输层中载流子的堆积是迟滞现象出现的原因，并证明在等效电路模型中加入RC单元可成功复现电池的迟滞<sup>[74]</sup>，如图4.1(a)所示。然而该等效电路理论无法复现较多可能出现的实验现象<sup>[75]</sup>。2017年，Nemnes课题组根据单弛豫时间近似方法，引入并联电容来解释迟滞的非线性极化效应，提出了经校准的动态电路模型<sup>[21]</sup>，如图4.1(b)所示。随后，Ravishankar课题组提出了通过表面极化模型量化迟滞效应的方法<sup>[16]</sup>。但以上模型均未能给出非线性电容的定量表达式，且未在模型中考虑光学设计，非辐射复合对光电转换效率的影响。

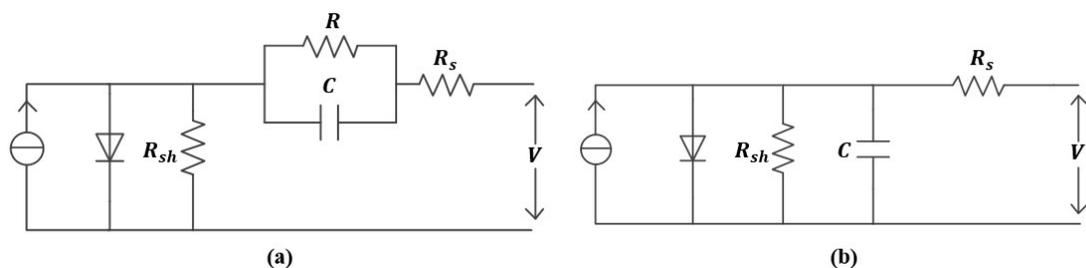


图 4.1 常见的描述钙钛矿太阳能电池迟滞现象的等效电路模型

随着研究的深入，使用多个电容或同时引入电感的更为复杂的离子-电子耦合模型也逐步引起关注<sup>[76]</sup>。这些模型虽然能更好地拟合钙钛矿太阳能电池的伏安曲线，复现更多种类的迟滞曲线，但因为建立了具有更强非线性特征的耦合方程，使得参数求解复杂化，且难以清楚描述模型元件对应的具体物理意义。因此，采

用较少元件，能同时考虑光学设计、非辐射复合和欧姆电阻影响，且能够量化迟滞的模型成为本章研究的重点。

### 4.2 新颖等效电路模型

参考常见的描述迟滞现象的等效电路模型，本章仍采用并联非线性电容的方法描述迟滞对钙钛矿太阳能电池  $J-V$  曲线的影响。但不同的是，本章提出的模型建立在 2.4.2 节提出的改进等效电路模型的基础上，可较全面地描述损失机制，并且量化迟滞的非线性电容并联在改进等效电路模型的两端，如图 4.2 所示。

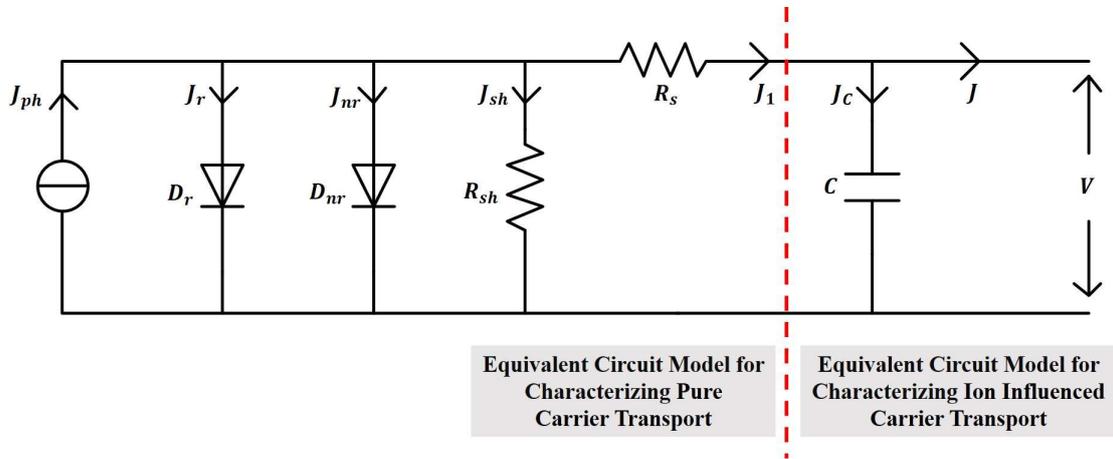


图 4.2 描述钙钛矿太阳能电池迟滞现象的等效电路模型

图 4.2 中红色虚线左侧部分为不考虑迟滞现象时（不考虑迟滞对曲线的影响），描述电池  $J-V$  特性的等效电路模型（简称 JV 模型）。该 JV 模型的输出电流为  $J_1$ ，是钙钛矿太阳能电池的稳态电流；红色虚线右侧部分为应用非线性电容描述迟滞现象的等效电路模型。图 4.2 对应的钙钛矿太阳能电池结构图如图 4.3 所示。其中  $L_{surfn}$  为空穴传输层/钙钛矿界面层的厚度， $L_{surfp}$  为钙钛矿/电子传输层界面层的厚度。

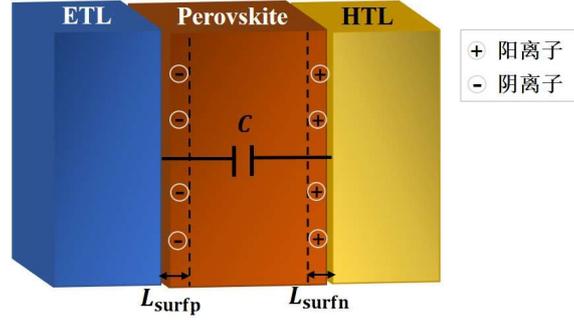


图 4.3 描述迟滞现象的钙钛矿太阳能电池结构参数图

基于该结构的钙钛矿太阳能电池可以把载流子（电子和空穴）单独的输运过程和其受离子影响的输运过程完美解耦，从而得到考虑离子迁移的伏安曲线方程为：

$$J = J_1(V) - J_C(V), \quad (4.1)$$

$$J_1(V) = J_{ph} - J_r(V + (J + J_C)R_s) - J_{nr}(V + (J + J_C)R_s) - \frac{V - (J + J_C)R_s}{R_{sh}} \quad (4.2)$$

其中，光电流  $J_{ph}$  由公式(2.29)描述， $J_C$  为流经电容  $C$  的电容电流密度。

辐射电流密度  $J_r$  改写为：

$$J_r = q \int_0^\infty a(\lambda, L_{bulk}) \frac{\Gamma_0(\lambda)\lambda}{hc_0} d\lambda \left[ \exp\left(\frac{q(V + (J + J_C)R_s)}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (4.3)$$

同样，非辐射复合电流  $J_{nr}$  包括体复合电流密度和表面复合电流密度，分别更改为

$$J_{bulk} = qL_{bulk} \gamma_{bulk} n_i \exp\left(\frac{q(V + (J + J_C)R_s)}{2k_B T}\right) \quad (4.4)$$

$$J_{surf} = qL_{surf} \gamma_{surf} \frac{n_i^2}{p_0^h} \exp\left(\frac{q(V + (J + J_C)R_s)}{k_B T}\right) \quad (4.5)$$

非线性电容电流是指流过电容  $C$  的电流。当电容电流为正值时，代表电容在充电；电容电流为负值时，代表电容在放电：

$$J_C = \frac{\partial Q}{\partial t} = C \frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (4.6)$$

假设电压扫描速率为  $\beta$  ( $\beta > 0$ )， $V_m$  是最大外加电压。那么，正向扫描（从  $0$  V 开始，以  $\beta$  的扫描速度开始扫描，一直扫描到  $V_m$  停止）时，电压随时间的变

化规律为  $V = \beta t$ 。同理，反向扫描（从  $V_m$  开始，以  $\beta$  的扫描速度开始扫描，一直扫描到  $0 \text{ V}$  停止）时，电压随时间的变化为  $V = V_m - \beta t$ 。

然而由于电容的函数形式未知，基于该等效电路模型，无法直接对实验结果进行拟合分析。而待求电容又因方程的强非线性，难以直接求解。因此，如何定量描述非线性电容成为了量化迟滞效应的关键科学问题。

### 4.3 非线性电容理论

虽然迟滞现象的形成机理仍有很大的争议，但可以肯定的是，光照下，钙钛矿太阳能电池在外加电压的作用下，发生了活性层或界面的极化，从而导致电池内部的部分电荷在特定情况下被额外收集或抽取，最终影响电池的光电转换效率<sup>[77]</sup>。基于此，本文假设迟滞效应可完全由非线性电容刻画，且非线性电容的函数形式仅与非辐射复合类型相关。

本文涉及的电压扫描方式为无预置偏压（ $0 \text{ V}$ ），对钙钛矿太阳能电池先进行正向扫描（或正扫），再进行反向扫描（或反扫）。需要注意的是，上述正、反扫过程为连续电压扫描过程，正向扫描代表从短路（ $0 \text{ V}$ ）扫描到稍大于开路（ $V_{oc}$ ）；反向扫描代表从正扫的终点电压扫描到短路。

在无初始偏置电压（假设电容初始电荷量为  $0$ ），正向扫描电压为  $V = \beta t$  的情况下，假设已知钙钛矿太阳能电池正向扫描时的电容电流为  $J_{CF}$ ，即可由以下公式计算出正扫过程中电容的电荷量随电压的变化关系

$$Q_f = \int_0^V \frac{J_{CF}}{\beta} dV \quad (4.7)$$

当正向扫描至电压最大点  $V_m$  时，电容在整个正扫过程中所积累的总电荷量为  $Q_0 = C_0 V_m = \int_0^{V_m} \frac{J_{CF}}{\beta} dV$ （ $V = V_m$ ）。同时，因为正扫结束便立刻进行反扫操作，该电容的电荷量不存在突变的可能性，故而  $Q_0$  也是反扫时电容的初始电荷量。

当反扫电压为  $V = V_m - \beta t$  时，反扫过程中电荷量随电压的变化将由下式表示

$$Q_r = \int_{-\infty}^{0_-} J_{Cr} d\tau + \int_{0_-}^{0_+} J_{Cr} d\tau + \int_{0_+}^t J_{Cr} d\tau = Q_0 - \int_{V_m}^V \frac{J_{Cr}}{\beta} dV \quad (4.8)$$

其中同样假设已知反向扫描时的电容电流为  $J_{Cr}$ 。

最后，非线性电容可由  $C = Q/V$  获得。

根据非线性电容理论，若钙钛矿太阳电池的正反扫电容电流已知，即可根据上式准确求解描述迟滞的非线性电容表达式，实现迟滞的量化。但实验中，通常难以直接测量电压扫描过程中的正反扫电容电流，因此需要对其进行间接求解。

#### 4.4 正反扫电容电流的求解思路

已知离子迁移是迟滞现象形成的重要决定性原因之一<sup>[78]</sup>。假设造成迟滞现象的原因为离子移动，本文提出了一种求解非线性电容的新思路。

之前的工作已证明细致平衡模型和漂移-扩散模型的联系与等价性<sup>[65]</sup>，并且在第三章证明了两个模型间的参数映射关系。因此，本章提出通过含离子迁移和不含离子迁移的漂移-扩散模型的仿真，可得到太阳电池的电容电流，进而拟合得到电容的函数形式。具体仿真求解模型与结果见第五章。

基于非线性电容的函数形式仅与非辐射复合类型相关的假设，对应 4.2 节提出的钙钛矿太阳电池等效电路模型，可以证明非线性电容  $C$  产生的电容电流  $J_C$  与串联电阻、并联电阻和二极管产生的纯载流子电流  $J_1$ ，以及电流源电流  $J_{ph}$  间不存在耦合关系。在此基础上，基于漂移-扩散方程，可以得到不同条件下的考虑离子移动时的正扫电流  $J_{f_s}$  和反扫电流  $J_{r_s}$ ，以及不考虑离子移动时的参照电流  $J_{ref}$ 。显然，正、反扫时的电容电流可分别由  $J_{Cf} = J_{ref} - J_{f_s}$ ， $J_{Cr} = J_{ref} - J_{r_s}$  获得。对照该等效电路模型，可以发现不含离子时的仿真参照电流可以用改进的等效电路模型（2.4.2 节中提出的改进等效电路模型）描述，故有  $J_{ref} = J_1$ ，其中  $J_1$  为改进等效电路模型的输出电流（没有并联非线性电容）。

但根据公式(4.7)和公式(4.8)，求正反扫电荷时，需要分别计算正反扫电容电流相对于电压的积分。这割裂了正向扫描和反向扫描之间的联系，增加了计算的复杂度，且不利于最后的参数拟合。于是，为进一步拓展模型的适用性，本文引入公式(4.9)，对应的伏安曲线示意图如图 4.4 所示。

$$Q_{\text{rf}} = Q_r - Q_f = \frac{\Delta S_{\text{rf}}}{\beta} - \int_0^V \frac{J_{r,s} - J_{f,s}}{\beta} dV \quad (4.9)$$

其中  $\Delta S_{\text{rf}}$  为  $J-V$  曲线中反扫曲线  $J_{r,s}$  和正扫曲线  $J_{f,s}$  与坐标轴所围成的面积差, 即图 4.4 中的阴影部分。该公式描述了反扫电荷量和正扫电荷量的差值随电压变化的关系。当已知正扫电荷量 (或反扫电荷量) 时, 可根据公式(4.9)得到反扫电荷量 (正扫电荷量), 故该公式建立了代表正反扫迟滞的量化元件, 即非线性电容间的联系。

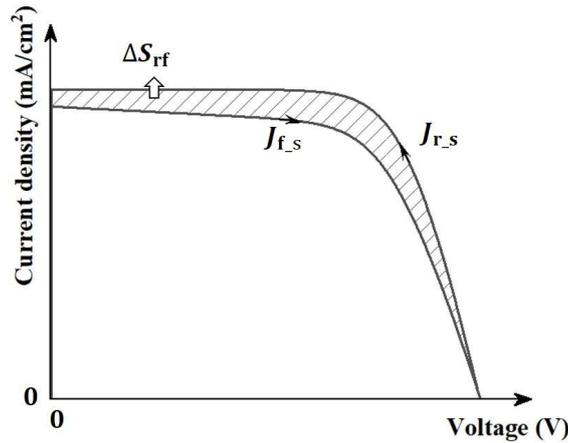


图 4.4 钙钛矿太阳能电池非线性电容间的联系示意图

## 4.5 小结

本章首先介绍了研究迟滞现象的传统等效电路模型的发展情况。随后, 基于描述纯载流子运输的伏安特性的改进等效电路模型, 提出了描述离子迁移迟滞现象的等效电路模型。该离子迁移等效电路模型通过在载流子运输改进等效电路模型的两端并联非线性电容的方法, 将考虑迟滞影响的载流子运输与不考虑迟滞影响的纯载流子运输解耦。基于此, 再根据非线性电容理论, 可量化迟滞现象、非辐射复合、欧姆电阻、光学结构对钙钛矿太阳能电池电流密度-电压曲线的影响。除此之外, 由于难以直接测量或求解正反扫电容电流, 本章提出了新颖的求解思路, 并将在第五章中具体介绍。

## 5 描述离子迁移的等效电路模型仿真及实验结果分析

基于前章描述离子迁移的等效电路模型，以及正反扫电容求解思路，本章利用修正的漂移-扩散模型对不同情况下的钙钛矿太阳能电池  $J-V$  曲线进行仿真。根据仿真结果，提出更为简单的判断电池内主导非辐射复合机制的方法，成功归纳出典型电容的精确表达式。并通过实验验证了判断非辐射复合机制的简易方法的可行性，以及典型电容表达式的实用性。

### 5.1 含离子移动的漂移-扩散模型

描述钙钛矿太阳能电池器件特性的含离子移动的漂移-扩散方程，需要考虑离子和载流子间的耦合关系，故修改泊松方程、漂移-扩散方程和连续性方程如下：

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_r \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -q(p - n + a + N_D - N_A - N_{\text{static}}) \quad (5.1)$$

其中， $a$  为可动阳离子的浓度， $n$  和  $p$  分别为电子浓度和空穴浓度， $N_D$  为施主掺杂浓度， $N_A$  为受主掺杂浓度， $N_{\text{static}}$  为固定阴离子的浓度。

漂移-扩散方程修改为

$$\begin{cases} J_n = -q\mu_n n \frac{\partial \psi}{\partial x} + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \\ J_p = -q\mu_p p \frac{\partial \psi}{\partial x} - qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \\ J_a = -q\mu_a \left( a \frac{\partial \psi}{\partial x} + k_B T \frac{\partial a}{\partial x} \right) \end{cases} \quad (5.2)$$

其中， $\psi$  为电势，电子电流密度、空穴电流密度和离子电流密度分别为  $J_n$ 、 $J_p$  和  $J_a$ ， $\mu_n$  和  $D_n$  分别为电子迁移率和扩散系数， $\mu_p$  和  $D_p$  分别为空穴的迁移率和扩散系数， $\mu_a$  为可动离子迁移率。

连续性方程则更改为

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G - R \\ \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G - R \\ \frac{\partial a}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_a}{\partial x} \end{cases} \quad (5.3)$$

其中， $G$ 为产生率，由方程(3.6)给出。 $R$ 为复合率，由公式(3.4)给出。

为避免电极表面复合的干扰，边界条件同样选用选择性电极边界条件，如方程(3.7)。

假设当设置模型中离子浓度为0时，代表电池内不存在离子移动现象，即离子-载流子耦合的漂移-扩散模型退化为3.1.2节的基本漂移-扩散模型。当设置离子浓度不为0时，代表电池中存在离子移动。此时考虑到离子仅在钙钛矿层内活动的假设条件，对器件内正离子浓度 $a$ 设置Dirichlet边界条件

$$a(x=0) = a(x=W) = 0 \quad (5.4)$$

其中 $x=0$ 和 $x=W$ 分别代表阴极和阳极在器件中的位置， $W$ 为器件的厚度。

依照不同场景，选择不同参数和边界条件，即可最终获得与缺陷类型，扫描速度及扫描方式相关的电容电流。

## 5.2 典型电容结果

### 5.2.1 仿真参数设置

利用漂移-扩散方程，已证明当体复合和表面复合同时存在时，迟滞特性的表现为混合特性（即既有体复合的特征，也有表面复合的特性），但主导的特性由其主导缺陷因素描述。因此，假设非线性电容的函数形式仅与缺陷类型相关，用非线性电容量化钙钛矿太阳能电池的迟滞只需考虑以下两种场景，一为电池内体SRH复合占优，二为电池内表面复合为主导缺陷类型。对于既存在表面复合，又存在体复合的实际工作场景，根据电池内缺陷的比重选择电容函数。其中，具有典型器件物理的四种模型参数设置如下：

(1) Case 1（或 Bulk0.1）：仅存在体复合，设 $\tau_{\text{bulk}} = 0.1 \text{ ns}$ ， $\tau_{\text{surf}} = \text{Inf}$ 。电压扫描速率为 $0.1 \text{ V/s}$ 。

(2) Case 2 (或Bulk1) : 仅存在体复合, 设  $\tau_{\text{bulk}} = 0.1 \text{ ns}$ ,  $\tau_{\text{surf}} = \text{Inf}$ 。电压扫描速率为  $1 \text{ V/s}$ 。

(3) Case 3 (或Surf0.1) : 表面复合为主导非辐射复合机制, 设  $\tau_{\text{surf}} = 10 \text{ ns}$ ,  $\tau_{\text{bulk}} = \text{Inf}$ 。电压扫描速率为  $0.1 \text{ V/s}$ 。

(4) Case 4 (或Surf1) : 表面复合为主导非辐射复合机制, 设  $\tau_{\text{surf}} = 10 \text{ ns}$ ,  $\tau_{\text{bulk}} = \text{Inf}$ 。电压扫描速率为  $1 \text{ V/s}$ 。

本章采用的漂移-扩散模型仿真参数与3.2.1中的参数设置保持一致。同时, 统一设置电子和空穴传输层的多子迁移率为  $\mu_{\text{maj}} = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 少子迁移率为无限小, 以及有离子移动时可动阳离子的初始浓度为  $a = 10^{18} \text{ /cm}^3$ [79]。

## 5.2.2 仿真结果分析

本章漂移-扩散模型仿真采用的电压扫描方式为: 先设置  $a = 0 \text{ /cm}^3$ , 在无初始偏置电压的条件下, 分别以Bulk0.1、Bulk1、Surf0.1和Surf1组对应的电压扫描速度对钙钛矿太阳电池进行电压扫描, 得到无离子移动时的参考曲线  $J_{\text{ref}}$ 。再设置  $a = 10^{18} \text{ /cm}^3$ , 同样在无初始偏压的条件下, 以对应的电压扫描速度先进行正向扫描 (从  $0 \text{ V}$  扫描至稍大于  $V_{\text{oc}}$ ), 得到正扫曲线; 再进行反向扫描 (从正扫终点扫描至  $0 \text{ V}$ ), 得到反扫曲线。扫描结果如图5.1所示, 其中, 图5.1 (a) 为Bulk0.1组的正反扫  $J-V$  曲线和参考曲线; 图5.1 (b) 为Bulk1组正反扫曲线和参考曲线; 图5.1 (c) 为Surf0.1组  $J-V$  曲线; 图5.1 (d) 为Surf1组  $J-V$  曲线。其中, “F” 和 “R” 分别指正向和反向电压扫描时得到的  $J-V$  曲线,  $J_{\text{ref}}$  为参考曲线。

另外, Bulk0.1、Bulk1、Surf0.1和Surf1组钙钛矿太阳电池的短路电流, 开路电压, 填充因子和光电转换效率由表5.1给出。对比表5.1可知, 除了Surf0.1组, Bulk0.1、Bulk1和Surf1三组参考曲线的光电转换效率均优于正向扫描和反向扫描时的电流密度-电压曲线。该结论说明一般情况下离子移动对钙钛矿太阳电池的性能往往造成负面影响, 但在某些特殊情况下, 可能反而对电池性能起到优化作用。因此, 若能理清钙钛矿太阳电池迟滞现象的起因, 掌握离子迁移对电池工作特性的调节方式, 将有利于制造高性能钙钛矿太阳电池。

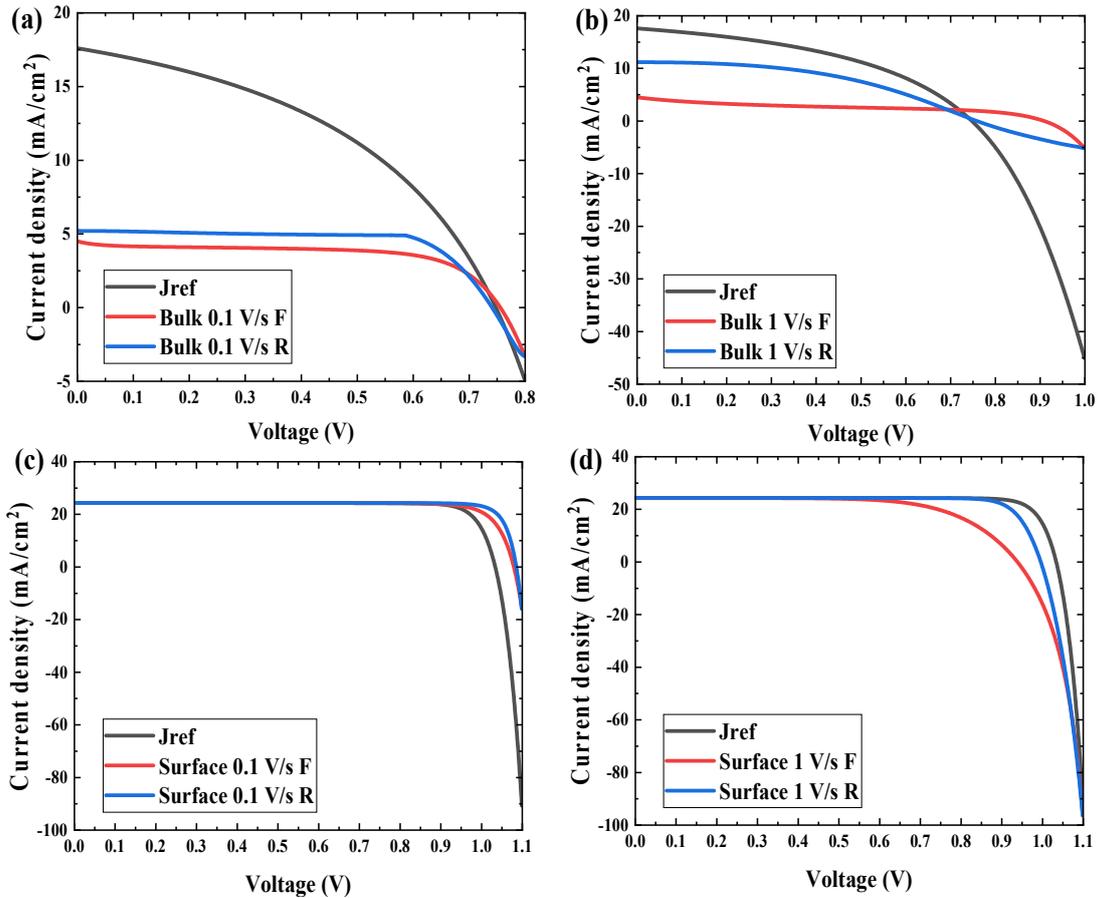


图 5.1 漂移-扩散模型仿真的不同缺陷类型和扫描速度下的伏安特性曲线图

结合表 5.1，对比图 5.1 (a, b, c, d) 中的正反扫曲线和无离子移动时的参考曲线，发现相同扫描速度、相同扫描方式下，仅有体复合时因离子移动引起的电流变化比仅有表面复合时引起的电流变化更剧烈。体复合主要影响  $J-V$  特性曲线的短路电流  $J_{sc}$ 。其中，参考曲线（无离子移动）的  $J_{sc}$  最大，其次是反扫曲线。表面复合对曲线形状的影响较小，其主要影响为改变曲线的开路电压  $V_{oc}$ 。其中，反扫曲线的  $V_{oc}$  大于正扫曲线的  $V_{oc}$ ；但参考曲线的  $V_{oc}$  随扫描速度变化显著，慢扫时参考曲线的  $V_{oc}$  小于正反扫曲线的  $V_{oc}$ ，快扫时参考曲线的  $V_{oc}$  大于正反扫曲线的  $V_{oc}$ 。当钙钛矿太阳能电池内体复合为主导复合类型时，在无预置电压的条件下，两侧传输层的功函数差促使了钙钛矿活性层内建电场的形成。随后，该内建电压驱使可动阳离子向空穴传输层侧移动，并最终在钙钛矿/空穴传输层界面堆积。堆积的离子产生了一定程度上的电场屏蔽，故相比较无离子移动时的短路电

流，有离子移动时曲线的短路电流更小。而表面复合主导时，电池同样受到了电场屏蔽的影响。但因为复合层的存在<sup>[80]</sup>，使得电池在短路情况下，无论有无离子移动的影响，光电流损失都不明显。而在开路状态，由于复合层内强烈的表面复合，活性层的载流子分布发生剧烈变化，最终造成 $V_{oc}$ 的明显偏移。

表5.1 漂移-扩散模型仿真正反扫 $J-V$ 曲线和参考曲线的光伏参数表

Case	扫描方式	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$FF$ [%]	$PCE$ [%]
Bulk0.1	正向	1.04	4.49	63.04	2.94
	反向	1.02	4.90	79.10	3.95
	参考	1.03	17.60	42.61	7.71
Bulk1	正向	1.00	4.49	37.07	1.66
	反向	0.83	11.17	44.72	4.17
	参考	0.82	17.59	42.61	6.17
Surf0.1	正向	1.08	24.31	83.94	22.02
	反向	1.09	24.31	87.98	23.22
	参考	1.03	24.32	85.64	21.54
Surf1	正向	0.94	24.31	66.23	15.11
	反向	1.00	24.32	84.10	20.36
	参考	1.03	24.32	85.64	21.54

基于 4.3 节非线性电容理论，根据公式(4.7)和公式(4.8)，处理总电流密度-电压数据，得到不同缺陷类型、不同扫描速度下的电荷-电压曲线，如图 5.2 所示。其中插图为曲线对应的电容随时间变化的示意图。

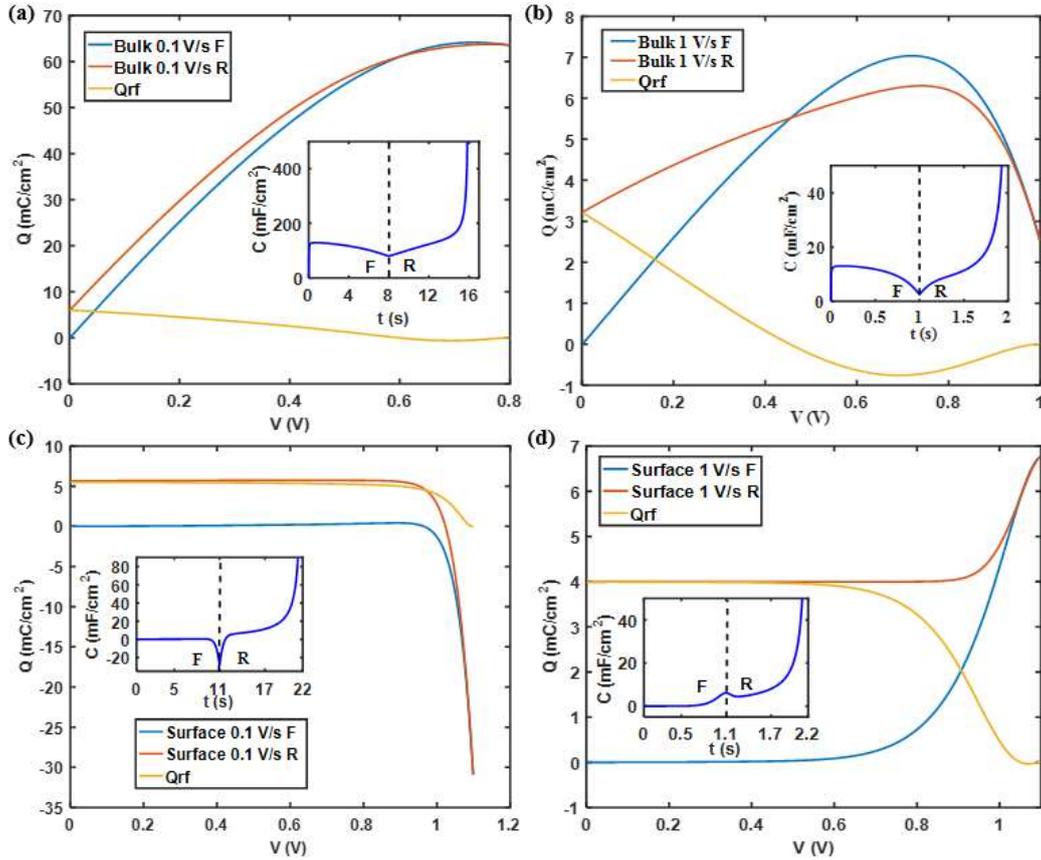


图 5.2 不同缺陷类型和扫描速度下的电荷-电压曲线图。插图为对应的电容-时间图，其中黑色直虚线为正向和反向扫描的时间分隔线。

根据正反扫电荷公式，不难看出，正扫电荷-电压曲线 $Q_f-V$ （或反扫电荷-电压曲线 $Q_r-V$ ）单调递增，代表考虑迟滞影响后的电池总输出电流小于不考虑离子移动时的参考电流。 $Q_f-V$ 或 $Q_r-V$ 单调递减，代表有离子移动时的总电流相较参考电流更大。比较图 5.2 (a, b)，当电池内仅存在体复合时， $Q_f-V$ 、 $Q_r-V$ 和 $Q_{rf}-V$ 曲线均呈抛物线状。随着电压增加，正反扫过程产生的总电荷均先增大后减小，电荷差 $Q_{rf}$ 先减小再增大直到 $Q_{rf}=0 \text{ mC/cm}^2$ ，曲线存在极值点。说明，体复合占优时，在正向扫描过程中随着电压增加，电荷尤其是可动阳离子在钙钛矿层/传输层界面逐渐积累，并且初始几乎以线性速度堆积。界面积累的电荷产生与内建电场 $E_{bi}$ 反向的电场 $E_{acc}$ 。随着电荷进一步堆积， $E_{acc}$ 逐渐增大，并使电池内部的静电场 $E_{net} = E_{bi} - E_{acc}$ 逐渐减小。已知电池内离子的迁移与静电场相关<sup>[81]</sup>，因此随着积累的进行，电荷的增速随变小的静电场慢慢变缓，直到

活性层内离子-载流子达到稳态（静电场为零），即电荷积累到极值。之后，继续增加的电压破坏该稳态（ $E_{acc}$  大于  $E_{bi}$ ），并使电池内静电场反向。反向的静电场最终导致内部电荷反向运动，即造成了总电荷的减小。另外，由于 0.1 V/s 和 1 V/s 均为中等扫描速度<sup>[81]</sup>，故随着扫描速度的增加，离子迁移的效率随之提高，即 1 V/s 的扫描速度下，电荷能更快到达积累的峰值。对应于图 5.2 (a)，电压扫描至  $V_{oc}$  的过程中，电荷到达峰值后几乎没有明显的下降过程。反之，图 5.2(b) 中，电荷达到峰值后有明显的下降过程，表明该情况下电荷有更快的迁移效率。反向扫描时，因为扫描的连续性，电池内的初始电荷即为正扫结束时电池内的总电荷。初始电荷的存在使反扫和正扫时电荷变化的速度不再对称，且扫描速度越快，不对称越明显。直到短路状态，反扫电荷仍没有完全返回初始状态（ $Q=0 \text{ mC/cm}^2$ ），即反扫时离子分布的变化速度在总体上慢于正扫，存在慢驰豫。除此之外，扫描速度极大影响了体复合主导时正反扫过程电池内的电荷量，扫描速度越快，电荷量反而减小，约为  $1/\beta$ 。

当表面复合主导时，正反扫的  $Q-V$  曲线主要以近指数规律变化。随着扫描电压的增加，其电荷差  $Q_{rf}-V$  曲线先以近指数规律减小，再进入平缓区直到  $Q_{rf}=0 \text{ mC/cm}^2$ 。特别地，当扫描速率为 0.1 V/s 时，正反扫的  $Q-V$  曲线随着电压增大而减小，甚至小于  $0 \text{ mC/cm}^2$ 。但当扫描速率为 1 V/s 时，正反扫的  $Q-V$  曲线从初始电荷值开始，随电压增大而增大。该现象的原因主要为表面复合需要额外考虑复合层的作用。当电压从 0 V 开始扫描时，电池内电荷随电压初步积累，特别是光生载流子开始在准费米能级附近堆积，一定程度上补偿了界面复合层的作用。因此复合层的存在，使电池在短路时基本不受离子迁移的影响，短路电流变化不明显，表现在电荷上就是在一定电压范围内电荷几乎不变。但当电压继续增加到电荷的积累完全补偿复合层的作用后（变为平带），继续增大电压将导致电荷的快速变化，即  $Q_f-V$  曲线和  $Q_r-V$  曲线的指数变化部分。另外，比较图 5.2 (a, b, c, d) 中的插图，发现以 0.1 V/s 的速度扫描仅存在表面复合的钙钛矿太阳电池时，电池出现负电容现象，如图 5.2 (c) 所示。该结论进一步论证了表面复合引起的表面极化是负电容产生的主要原因，并且表面极化不仅与光照、 $V_{oc}$  相关<sup>[82]</sup>，还与电池的扫描速度相关。

根据上述分析,我们提出通过判断 $Q_{\text{rf}}-V$ 曲线的形状,可直观判断引起钙钛矿太阳电池迟滞现象的主导缺陷类型,以及分析电池在各个电压点处的迟滞情况。若 $Q_{\text{rf}}-V$ 曲线整体为抛物线状,表明电池内的主导缺陷类型为体复合;若 $Q_{\text{rf}}-V$ 曲线呈指数规律,则表明主导缺陷类型为表面复合。 $Q_{\text{rf}}$ 相对 $0 \text{ mC/cm}^2$ 的偏移程度代表了迟滞程度, $Q_{\text{rf}}$ 曲线偏离越小,表明迟滞越小。当 $Q_{\text{rf}}=0 \text{ mC/cm}^2$ 时,正反扫曲线重合,代表重合点处无迟滞或电池内的极化程度相同。当 $Q_{\text{rf}}>0 \text{ mC/cm}^2$ 时,表明该电压区间对应的迟滞类型为正向迟滞,反之为反向迟滞。

拟合图 5.2 中的 $Q_{\text{f}}$ 和 $Q_{\text{r}}$ ,得到定量的电荷值,如表 5.2 所示。

表 5.2 不同缺陷类型和扫描速度下的电荷表达式表

缺陷类型	扫描速度 [V s <sup>-1</sup> ]	$Q_{\text{f}}$ [mC cm <sup>-2</sup> ]	$Q_{\text{r}}$ [mC cm <sup>-2</sup> ]
体复合	0.1	$\frac{-538.7V^2 + 663.3V - 0.39}{V^2 - 3.44V + 5.05}$	$\frac{-120.5V^2 + 214.4V + 10.91}{V^2 - 0.98V + 1.8}$
体复合	1	$\frac{-89.03V^2 + 93.22V - 0.11}{V^2 - 6.31V + 6.99}$	$\frac{-23.29V^2 + 7.53V + 17.12}{V^2 - 5.58V + 5.17}$
表面复合	0.1	$-92.35 + \frac{0.19 + 92.35}{1 + \exp\left(\frac{V-1.12}{0.03}\right)}$	$-101.37 + \frac{5.71 + 101.37}{1 + \exp\left(\frac{V-1.12}{0.03}\right)}$
表面复合	1	$9 + \frac{0.02 - 9}{1 + \exp\left(\frac{V-1.01}{0.08}\right)}$	$7.4 + \frac{4 - 7.4}{1 + \exp\left(\frac{V-1.04}{0.04}\right)}$

经分析,体复合主导时非线性正反扫电荷可用函数 $Q_{\text{bulk}} = \frac{A_1V^2 + A_2V + A_3}{V^2 + A_4V + A_5}$ 表示,表面复合主导时可用 $Q_{\text{surf}} = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp((V - A_3)/A_4)}$ 表示,其中 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 为参数。有趣的是,表面复合主导的电容电荷函数形式与理想 MIS 结构的 $C-V$ 特性表达式 $C = \frac{B_0}{1 + B_1 \exp\left(\frac{qV_s}{2k_B T}\right)}$ 的函数形式几乎一致<sup>[51]</sup>,其中 $V_s$ 为 MIS 结构的表面势, $B_0$ 和 $B_1$ 为参数。

综上,量化钙钛矿太阳电池的迟滞现象,首先需要绘制 $Q_{\text{rf}}-V$ 曲线。再根据曲线的形状判断电池的主导非辐射复合缺陷类型,并确定使用的电荷表达式

$Q_{\text{bulk}} = \frac{A_1 V^2 + A_2 V + A_3}{V^2 + A_4 V + A_5}$  或  $Q_{\text{surf}} = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp((V - A_3)/A_4)}$ 。随后,根据参考曲线、

正反扫电流密度-电压曲线和非线性电容理论,求解电荷的参数 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  (或 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ ),得到定量电荷值。

除此之外,若能解决参数过多导致的唯一性问题,还可以在确定电荷表达式后结合公式(4.1)和(4.9),通过拟合正反扫两条 $J-V$ 曲线,提取至多9个参数( $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $\gamma_{\text{bulk}}$ 、 $\gamma_{\text{surf}}$ 、 $R_s$ 和 $R_{sh}$ ),以达到量化迟滞现象,分析稳态电流密度-电压曲线的目的。

### 5.3 非辐射复合类型辨别实验结果分析

为证明正反扫电荷差-电压曲线( $Q_{\text{rf}}-V$ )的形状可以准确判断钙钛矿太阳能电池非辐射复合的程度及主导机制类型,本章选用文献[83]的实验数据进行分析验证。未进行处理的 $\text{MAPbI}_3$ 对照组电池(简称 Control)和添加 $10 \text{ mg mL}^{-1}$  TPA的 $\text{MAPbI}_3$ 电池(简称 TPA)的正向扫描和反向扫描 $J-V$ 曲线如图 5.3 (a)所示,其光伏参数见表 5.3。同时,根据公式(4.9),绘制 Control 组的 $Q_{\text{rf}}-V$ 曲线,以及 TPA 组的 $Q_{\text{rf}}-V$ 曲线,如图 5.3 (b)所示。

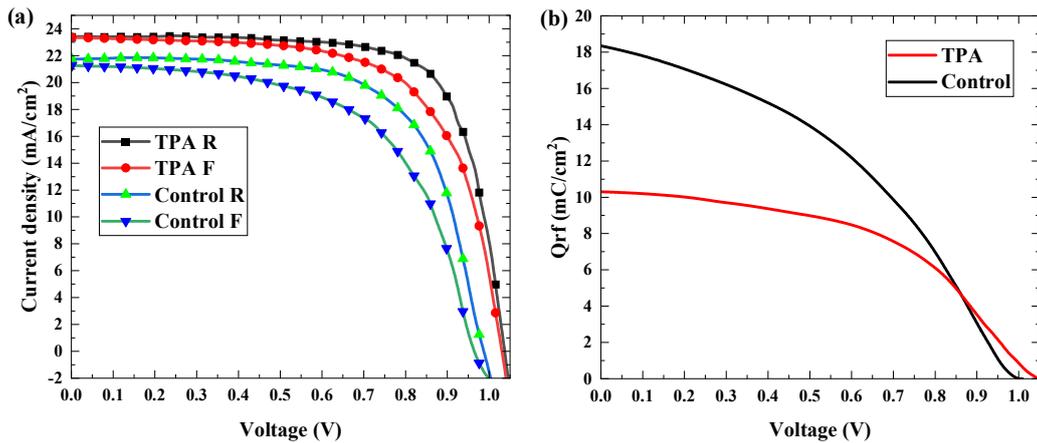


图 5.3 (a) 在 $0.1 \text{ V/s}$ 的扫描速度下,  $\text{MAPbI}_3$ 对照组电池的正反扫 $J-V$ 曲线和加入 $10 \text{ mg mL}^{-1}$  TPA 添加剂的  $\text{MAPbI}_3$  电池正反扫 $J-V$ 曲线; (b)  $\text{MAPbI}_3$  对照组和加入 $10 \text{ mg mL}^{-1}$  TPA 添加剂的  $\text{MAPbI}_3$  电池的 $Q_{\text{rf}}-V$ 曲线;

根据表 5.3 中的光伏参数和图 5.3 (a)，可以发现加入 TPA 后，电池的开路电压、短路电流、填充因子和光电转换效率都显著增大，迟滞因子显著减小。表明添加 TPA 可以有效优化 MAPbI<sub>3</sub> 电池的性能。观察图 5.3 (b)，Control 组的  $Q_{\text{rf}}-V$  曲线在 0 V ~ 0.85 V 电压范围内相比 TPA 组偏离 0 mC/cm<sup>2</sup> 的程度更大，即迟滞更大；在 0.85 V 至  $V_{oc}$  的过程中偏离较小，即迟滞较小。但从整体分析，Control 组正反扫曲线的偏离程度比 TPA 组更大，故 Control 组具有更明显的迟滞。计算得 Control 组迟滞因子为 9.63%，TPA 组迟滞因子更小为 4.59%，与上述分析一致。

表5.3 漂移-扩散模型仿真曲线的光伏参数表

组别	扫描方向	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$FF$ [%]	$PCE$ [%]	$HI$ [%]
Control	正向	0.98	21.69	60.97	12.96	9.63
	反向	0.99	22.09	71.02	15.53	
TPA	正向	1.03	23.35	66.01	15.87	4.59
	反向	1.05	23.49	75.06	18.51	

此外，TPA 组和 Control 组的  $Q_{\text{rf}}-V$  曲线均呈先下降再趋于稳定的趋势。其形状与体复合主导的抛物线型递减部分相近，故判断 Control 组和 TPA 组电池均受体复合的影响较大。但 TPA 组的  $Q_{\text{rf}}-V$  曲线在 0 V ~ 0.4 V 的电压扫描区间内变化缓慢，直到 0.4 V 之后才开始出现较为显著的衰减。表明 TPA 组钙钛矿太阳能电池相比较 Control 组电池，总体上具有更小的体复合。该分析与文献分析基本一致。文献中认为加入 TPA 添加剂后，MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池的正反扫迟滞相比 Control 组减小，其原因在于添加 TPA 后，有效减少了 MAPbI<sub>3</sub> 层的缺陷和晶界，改善了 MAPbI<sub>3</sub> 膜的质量，即减小了体复合。

## 5.4 量化迟滞实验结果分析

根据 Unger 课题组<sup>[84]</sup>的报道, 当用极快或者极慢的扫描速度扫描钙钛矿太阳能电池时, 可以得到几乎不存在迟滞现象的  $J-V$  正反扫曲线。但只有在极慢扫描速度下(约  $10 \text{ mV/s}$ ), 即让电压扫描过程中的每一个暂态过程都能达到稳定, 才可以得到准稳态曲线。而该准稳态曲线具有和稳态曲线相近的效率。

### 5.4.1 器件制备

为了研究描述迟滞的等效电路模型量化迟滞现象的可靠性, 本节制备了 ITO/TiO<sub>2</sub>/Cs<sub>0.05</sub>(FA<sub>0.85</sub>MA<sub>0.15</sub>)<sub>0.95</sub>Pb(I<sub>0.85</sub>Br<sub>0.15</sub>)<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Au 结构的钙钛矿太阳能电池器件, 如图 5.4 所示。具体的制备过程如下:

(1) ITO 导电玻璃的处理: 首先将 ITO 导电玻璃 ( $15 \times 15 \text{ mm}$ ) 浸泡在预先加入适量清洁精的去离子水中, 刷去表面浮尘。再将 ITO 导电玻璃依次放置在去离子水、丙酮、无水乙醇中超声处理  $15 \text{ min}$ 。随后, 使用高压氮气吹干 ITO 导电玻璃, 再进行  $15 \text{ min}$  紫外-臭氧处理。

(2) TiO<sub>2</sub> 电子传输层的制备: 将 TiO<sub>2</sub> 溶液旋涂在 ITO 基体上, 旋涂参数设置为  $3000 \text{ rpm}$ ,  $30 \text{ s}$ 。然后在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  的加热台上退火  $10 \text{ min}$ , 并在空气中自然冷却至室温, 以得到致密的 TiO<sub>2</sub> 层。接下来, 将底物移动到手套箱中。

(3) Cs<sub>0.05</sub>(FA<sub>0.85</sub>MA<sub>0.15</sub>)<sub>0.95</sub>Pb(I<sub>0.85</sub>Br<sub>0.15</sub>)<sub>3</sub> 吸光层的制备: 取  $204.6 \text{ mg}$  碘甲脒 (FAI)、 $77.1 \text{ mg}$  溴化铅 (PbBr<sub>2</sub>)、 $18.2 \text{ mg}$  碘化铯 (CsI)、 $23.5 \text{ mg}$  溴甲胺 (MABr) 和  $606.7 \text{ mg}$  碘化铅 (PbI<sub>2</sub>) 加热搅拌溶于  $800 \text{ mL}$  N,N'-二甲基甲酰胺 (DMF) 和  $200 \text{ mL}$  二甲基亚砜 (DMSO) 中, 搅拌  $2 \text{ h}$  即可得到 CsMAFA 三元阳离子钙钛矿 Cs<sub>0.05</sub>(FA<sub>0.85</sub>MA<sub>0.15</sub>)<sub>0.95</sub>Pb(I<sub>0.85</sub>Br<sub>0.15</sub>)<sub>3</sub> 前驱体溶液。随后, 将上述溶液经过滤后旋涂于 TiO<sub>2</sub> 薄膜顶部, 旋涂参数为  $1000 \text{ rpm}$ ,  $10 \text{ s}$  和  $6000 \text{ rpm}$ ,  $30 \text{ s}$ 。在整个旋涂过程的第  $25 \text{ s}$  将适量氯苯作为反溶剂迅速滴在正在旋涂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面。最后, 待旋涂结束后立刻将整体转移到加热台上, 加热到  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  保温  $20 \text{ min}$ 。

(4) 空穴传输层的制备：配置浓度为 520 mg/mL 的双（三氟甲磺酰）亚胺锂的乙腈溶液，经充分搅拌后过滤待用。取 90 mg Spiro-OMeTAD 粉末溶解于 1 mL 氯苯中，再加入 22  $\mu\text{L}$  4 叔丁基吡啶和 36  $\mu\text{L}$  预先配置好的双（三氟甲磺酰）亚胺锂溶液。然后，将经过过滤的适量 Spiro-OMeTAD 溶液旋涂在钙钛矿膜，旋涂参数为 4000 rpm, 30 s。最后，将整个器件转移到防潮箱中老化 10 h。

(5) Au 电极制备：采用蒸镀的方法制备厚度为 100 nm 的金电极（器件面积 0.1  $\text{cm}^2$ ）。

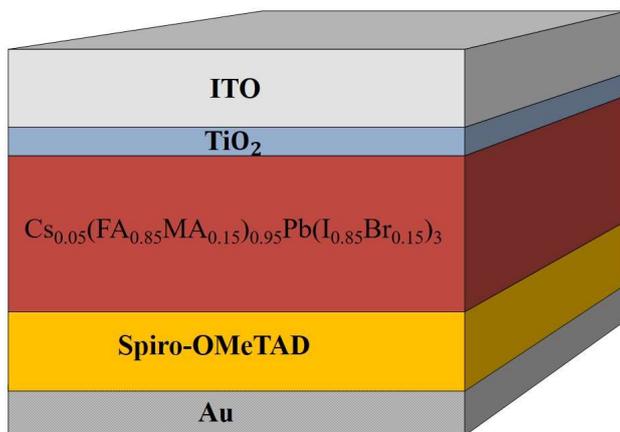


图 5.4 制备的钙钛矿太阳能电池结构示意图

## 5.4.2 器件表征

光照下， $J-V$  曲线的测量，采用 AM 1.5G ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 的模拟光源，其太阳能模拟器 (Newport 94023A Oriel Sol3A) 采用硅光电二极管校准。并通过时间间隔控制扫描速度。

## 5.4.3 实验结果分析

图 5.5 为电压扫描速度为 0.01 V/s，常温和  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  时 CsFAMAPb<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图，其光伏性能参数见表 5.4。0.01 V/s 的扫描速度下，常温 CsFAMAPb<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池的迟滞因子为 11.55%，即正反扫曲线有较明显的迟滞。而在  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  的环境下，太阳能电池的迟滞因子减小至 0.10%，说明-

30 °C时正反扫 $J-V$ 曲线可近似为稳态参考曲线,即此时电池的工作特性几乎不受迟滞效应的影响。

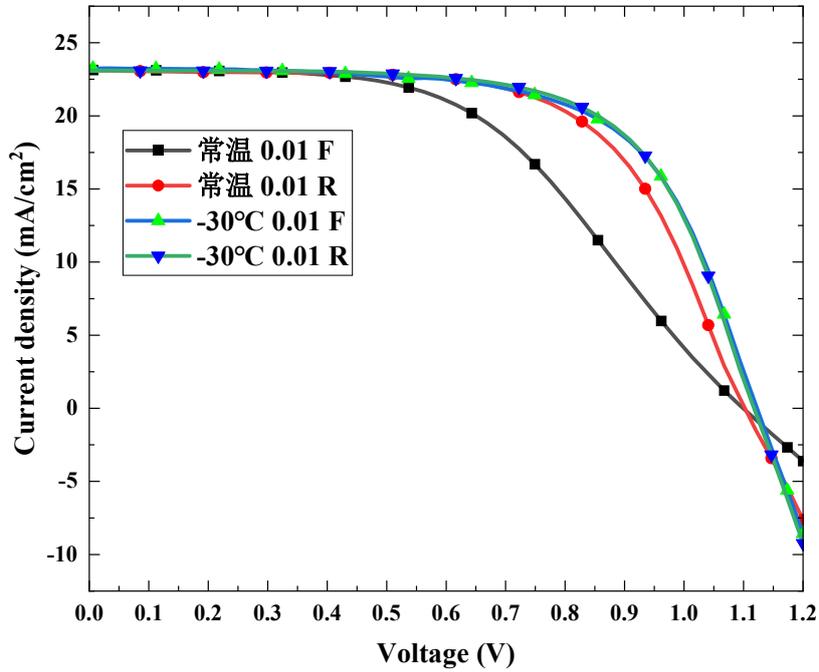


图 5.5 常温下和-30 °C时正反扫钙钛矿太阳能电池的 $J-V$ 曲线

表5.4 漂移-扩散模型仿真曲线的光伏参数表

扫描方式	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$FF$ [%]	$PCE$ [%]	$HI$ [%]
常温正向	1.102	23.15	51.15	13.04	11.55
常温反向	1.104	23.11	63.80	16.28	
-30 °C正向	1.123	23.26	64.77	16.92	0.10
-30 °C反向	1.118	23.29	66.21	17.24	

基于非线性电容理论,求解电池的正扫电荷,反扫电荷,正反扫电荷差和电容,并绘制图 5.6。其中图 5.6 (a) 为电池 $Q_f-V$ 、 $Q_r-V$ 和 $Q_{df}-V$ 曲线图,图 5.6 (b) 为电池的电容随扫描时间变化的示意图。

观察图 5.6 (a) ,  $Q_{\text{rf}}-V$  曲线在  $0 \text{ V} \sim 0.4 \text{ V}$  扫描范围内变化不明显, 在  $0.4 \text{ V} \sim 1.1 \text{ V}$  间  $Q_{\text{rf}}$  递减, 而在  $1.1 \text{ V} \sim 1.2 \text{ V}$  阶段递增。  $Q_{\text{rf}}$  在  $1.1 \text{ V}$  附近出现极小值。根据 5.2 节的分析可知, 当  $Q_{\text{rf}}-V$  曲线在  $0 \text{ V} \sim V_{\text{oc}}$  的电压扫描范围内保持指数形态时, 钙钛矿太阳能电池的主导非辐射复合机制可确定为表面复合。但若  $Q_{\text{rf}}-V$  曲线在  $0 \text{ V} \sim V_{\text{oc}}$  的电压扫描范围内存在极值点而呈抛物线状态, 可以判断钙钛矿太阳能电池内的主导非辐射复合机制为体复合。对于图 5.6 (a) , 从总体上看,  $Q_{\text{rf}}-V$  曲线更偏向于抛物线型, 故体复合应为该 CsFAMAPb<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池的主要非辐射复合损失来源。同时, 由于  $Q_{\text{rf}}-V$  曲线在  $0 \text{ V} \sim 1.1 \text{ V}$  范围内几乎可认为呈指数规律分布, 故对该电池来说表面复合不可忽略。

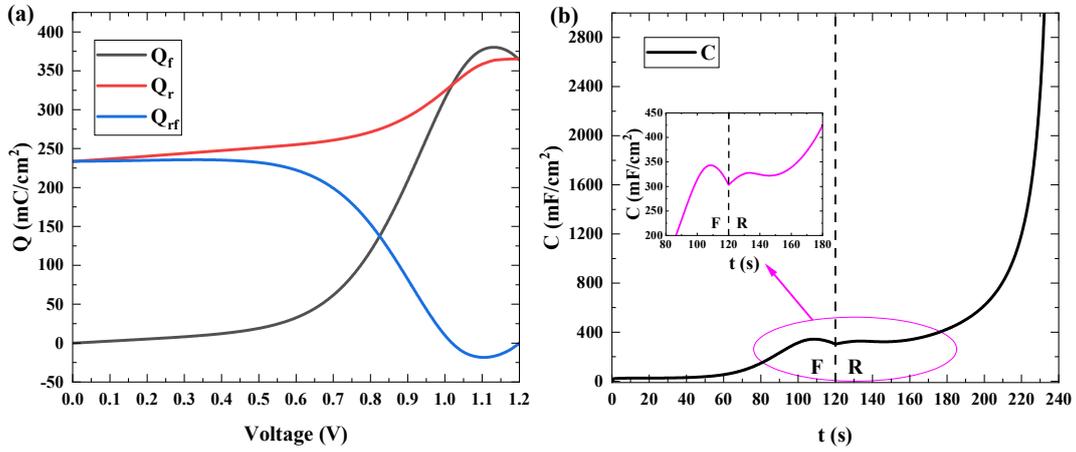


图 5.6 0.01 V/s 时钙钛矿太阳能电池  $Q_f-V$ 、 $Q_r-V$ 、 $Q_{\text{rf}}-V$  和  $C-t$  图

为进一步确认该钙钛矿太阳能电池的主导非辐射复合机制, 对  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  的反向扫描  $J-V$  曲线进行分析, 如图 5.7 所示, 实验和理论的相对拟合误差为 1.52%。根据改进的等效电路模型, 在开路电压附近电池的  $J_{\text{bulk}}$  曲线始终大于  $J_{\text{surf}}$ , 代表电池中体非辐射复合占优, 与  $Q_{\text{rf}}-V$  形状判断一致。

因此, 应用正反扫电荷函数  $Q_{\text{bulk}} = \frac{A_1 V^2 + A_2 V + A_3}{V^2 + A_4 V + A_5}$ , 分别对正扫电荷和反扫电荷拟合得  $Q_f = \frac{36.6V^2 - 14.5V + 5.0}{V^2 - 2.1V + 1.2}$ ,  $Q_r = \frac{227.4V^2 - 544.1V + 340.2}{V^2 - 2.4V + 1.4}$ , 拟合优度  $R^2$  分别为 0.9999 和 0.9981。正扫电荷和反扫电荷良好的拟合优度证明了通过电荷表达式量化迟滞现象的可靠性。

综上，通过实验验证了利用  $Q_{\text{rf}}-V$  形状区分非辐射复合类型的有效性。同时证明了对实际钙钛矿太阳能电池来说，根据主导非辐射复合机制类型寻找等效电路模型中描述迟滞现象的非线性电容函数形式是合理的。

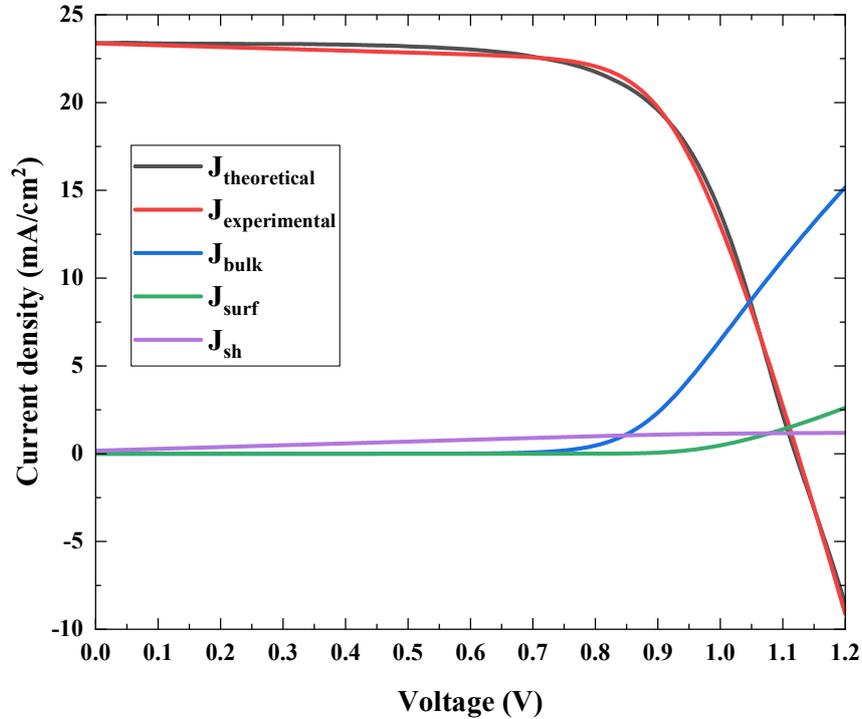


图 5.7 基于改进的等效电路模型，仿真-30 °C 反向扫描  $J-V$  曲线仿真结果示意图

## 5.5 小结

基于非线性电容理论，本章通过离子-载流子耦合的漂移-扩散模型的仿真，提出了更简单有效的辨别钙钛矿太阳能电池内主导非辐射复合类型的方法，即通过正反扫电荷差-电压  $Q_{\text{rf}}-V$  曲线的形状判断非辐射复合类型。该方法仅需已知电池正向和反向扫描的  $J-V$  曲线，不需复杂计算，在具有可靠性的同时兼具便捷性。除此之外，针对体复合和表面复合主导的典型钙钛矿太阳能电池，本章还归纳出可量化迟滞现象的两种电容电荷表达式。对于体复合主导的电池，其内部电荷变化遵循  $Q_{\text{bulk}} = \frac{A_1 V^2 + A_2 V + A_3}{V^2 + A_4 V + A_5}$  的函数形式；对于表面复合主导的电池，内部电

荷变化遵循  $Q_{\text{surf}} = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp((V - A_3)/A_4)}$  的函数形式。

为验证 $Q_{\text{rf}}-V$ 曲线形状与非辐射复合类型关联性，以及两种电荷表达式的实用性，本章还进行了实验分析对比，并同时利用改进的等效电路模型进一步验证了 $Q_{\text{rf}}-V$ 曲线判别非辐射复合类型的可靠性。

## 6 总结与展望

### 6.1 论文的主要研究工作

本文首先介绍了太阳能电池的发展背景,重点说明了钙钛矿太阳能电池在光伏领域的优势与对其电路模型进行研究的意义。为探究逼近Shockley-Queisser理论效率极限的方法,全面考虑影响钙钛矿太阳能电池性能的欧姆电阻、非辐射复合和光学损失机制,本文提出了逼近实际器件工作特性的改进等效电路模型。并通过实验的分析对比验证了模型区分和量化不同效率损失因素的可靠性与准确性。除此之外,考虑到钙钛矿太阳能电池因扫描方式不同而存在伏安曲线不匹配的问题,基于改进的等效电路模型,本文提出了描述迟滞现象的等效电路模型。并引入漂移-扩散模型以求解非线性电容的函数表达式。另外,通过仿真归纳,本文还提出了判断电池主导非辐射复合机制的简易方法。同样,通过实验的分析,证明了引入非线性电容表达式的合理性,以及该辨别非辐射复合机制的简易方法的实用性。

本文的主要创新内容分为以下四部分:

第一部分:现有的仿真钙钛矿太阳能电池伏安特性的方法缺乏全面性。因此,为综合考虑串联电阻损耗、并联电阻损耗、光学损耗、体SRH非辐射复合损耗和表面SRH非辐射复合损耗,本文提出了改进的等效电路模型。通过该等效电路模型可以量化欧姆损失、体复合损失和表面复合损失,帮助设计人员理解影响太阳能电池效率的瓶颈,有利于快速定位效率提升的关键。

第二部分:为量化迟滞现象,本文在改进的等效电路模型基础上,并联非线性电容,提出新颖的等效电路模型,并提出结合漂移-扩散模型的非线性电容理论。特别的是,该新颖等效电路模型与传统的等效电路模型不同,即该模型通过将非线性电容并联至改进等效电路模型的两端,成功实现了稳态电流密度-电压曲线与离子影响的载流子暂态响应的解耦,降低了模型的复杂度。

第三部分:根据等效电路模型和漂移-扩散模型的一致性,本文利用漂移-扩散模型对离子-载流子耦合动力学的优异分析能力,分别探讨了钙钛矿太阳能电池

主要的非辐射复合机制对迟滞效应的影响。并基于描述迟滞现象的等效电路模型和非线性电容理论，成功归纳出非线性电容电荷的解析式，即成功量化迟滞。

第四部分：在漂移-扩散模型仿真缺陷类型对电池迟滞现象影响的过程中，提出了判断非辐射复合机制的简易方法。该方法不需经过复杂的计算，仅需电池的正扫和反扫曲线，有利于简化仿真步骤，提高研究的效率。

## 6.2 更深层次的研究工作

在本文的研究基础上，可引发许多针对钙钛矿太阳电池器件物理的深层次思考。本文内容的缺陷与不足，以及未来可能的研究重点如下所述：

一、本文认为漂移-扩散模型与改进的等效电路模型基本等价。但实际上在某些极端条件下，漂移-扩散模型并不能完全等价于改进的等效电路模型。因此，归纳模型的不完全等价条件，寻找某些极端条件下模型的修正策略，可在后续作为研究重点。

二、本文提出的改进等效电路模型在解的唯一性上需要进行进一步的研究。对同一电池施加不同光强得到两条伏安特性曲线，并对两条曲线进行同时拟合，可有效解决拟合参数的唯一性问题。

三、本文提出的描述迟滞现象的等效电路模型，由于参数过多不能保证其拟合正反扫伏安曲线的准确性，因此无法通过拟合实际曲线提取非线性电容、串并联电阻、非辐射体和表面复合系数，导致无法发挥模型的最大价值。故如何在保证模型准确性的前提下，减少需提取的参数或寻找参数间更为紧密的关联需要在将来的工作中进一步研究与完善。

## 附录

理想因子可用于太阳能电池非辐射复合机制的辨别和区分。参考Kristofer课题组<sup>[85]</sup>提出的理想因子求解法，即将开路电压作为光强的函数，以避免电池寄生电阻影响的方法。这里选用伏安曲线的开路电压点作为效率分析的基准点。已知实验 $J-V$ 曲线的拟合参数为 $(\gamma_{\text{bulk}0}, \gamma_{\text{surf}0}$  (或 $U_{\text{surf}0}$ ),  $R_{s0}, R_{sh0}$ )，具体量化效率损失的步骤如下：

(1) 计算实验 $J-V$ 曲线的开路电压，记为 $V_{oc0}$ 。

(2) 令等效电路模型的参数为 $\gamma_{\text{bulk}}=0 \text{ s}^{-1}$ ， $\gamma_{\text{surf}}=0 \text{ s}^{-1}$  (或 $U_{\text{surf}}=0 \text{ nm cm}^3/\text{s}$ )， $R_s=0 \text{ Ohm cm}^2$ ， $R_{sh}=\text{Inf Ohm cm}^2$ ，绘制“Ideal”曲线，并计算 $V_{oc0}$ 点“Ideal”曲线对应的功率 $P_{\text{id}}$ 。

(3) 令等效电路模型的参数为 $\gamma_{\text{bulk}}=\gamma_{\text{bulk}0}$ ， $\gamma_{\text{surf}}=0 \text{ s}^{-1}$ ， $R_s=0 \text{ Ohm cm}^2$ ， $R_{sh}=\text{Inf Ohm cm}^2$ ，绘制“Bulk rec.”曲线，并计算 $V_{oc0}$ 点“Bulk rec.”曲线对应的功率 $P_{\text{bulk}}$ 。

(4) 令等效电路模型的参数为 $\gamma_{\text{bulk}}=0 \text{ s}^{-1}$ ， $\gamma_{\text{surf}}=\gamma_{\text{surf}0}$  (或 $U_{\text{surf}}=U_{\text{surf}0}$ )， $R_s=0 \text{ Ohm cm}^2$ ， $R_{sh}=\text{Inf Ohm cm}^2$ ，绘制“Surf rec.”曲线，并计算 $V_{oc0}$ 点“Surf rec.”曲线对应的功率 $P_{\text{surf}}$ 。

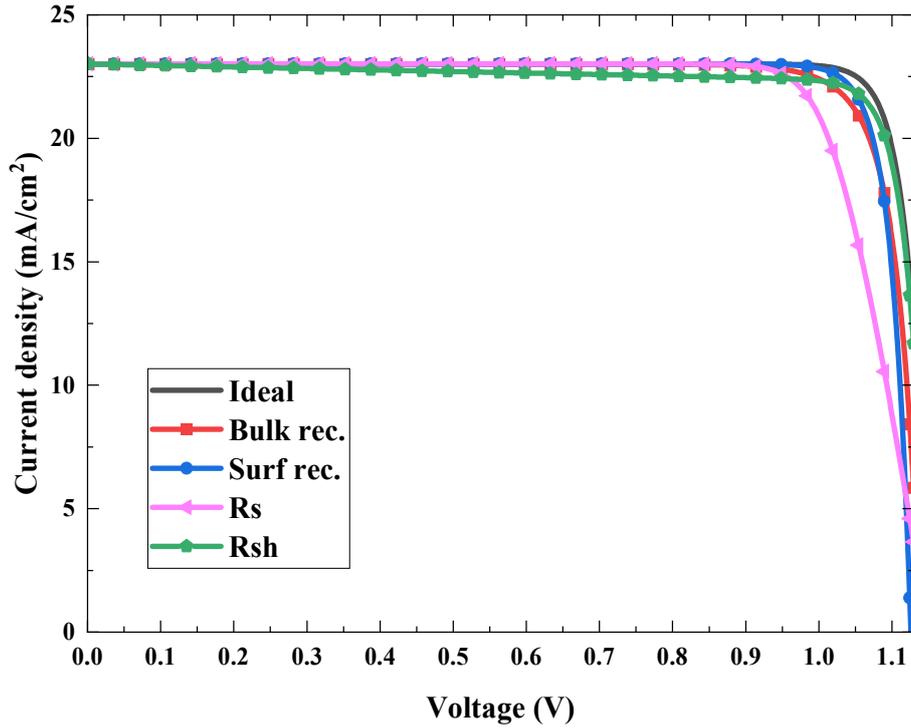
(5) 令等效电路模型的参数为 $\gamma_{\text{bulk}}=0 \text{ s}^{-1}$ ， $\gamma_{\text{surf}}=0 \text{ s}^{-1}$ ， $R_s=R_{s0}$ ， $R_{sh}=\text{Inf Ohm cm}^2$ ，绘制“ $R_s$ ”曲线，并计算 $V_{oc0}$ 点“ $R_s$ ”曲线对应的功率 $P_s$ 。

(6) 令等效电路模型的参数为 $\gamma_{\text{bulk}}=0 \text{ s}^{-1}$ ， $\gamma_{\text{surf}}=0 \text{ s}^{-1}$ ， $R_s=0 \text{ Ohm cm}^2$ ， $R_{sh}=R_{sh0}$ ，绘制“ $R_{sh}$ ”曲线，并计算 $V_{oc0}$ 点“ $R_{sh}$ ”曲线对应的功率 $P_{sh}$ 。

(7) 根据 $P_{\text{bulk}}$ 、 $P_{\text{surf}}$ 、 $P_s$ 、 $P_{sh}$ 和 $P_{\text{id}}$ 的功率损失比例，即可分别计算得出体复合、表面复合、串联电阻和并联电阻对钙钛矿太阳能电池效率损失的比例。

以3.3节实验结果分析的DR3T组为例，已知 $V_{oc0}=1.12 \text{ V}$ ， $\gamma_{\text{bulk}0}=7.17 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ， $U_{\text{surf}0}=1.96 \times 10^{-6} \text{ nm cm}^3/\text{s}$ ， $R_{s0}=4.20 \text{ Ohm cm}^2$

和  $R_{sh0} = 1.63 \times 10^3 \text{ Ohm cm}^2$ 。根据以上步骤绘制 “Ideal”，“Bulk rec.”，“Surf rec.”，“ $R_s$ ”和“ $R_{sh}$ ”曲线，如图1所示。同时计算得  $P_{id} = 18.18 \text{ mW/cm}^2$ ， $P_{bulk} = 12.36 \text{ mW/cm}^2$ ， $P_{surf} = 6.93 \text{ mW/cm}^2$ ， $P_s = 6.42 \text{ mW/cm}^2$  以及  $P_{sh} = 17.41 \text{ mW/cm}^2$ 。最后，根据以上功率量化体复合、表面复合、串联电阻和并联电阻对钙钛矿太阳能电池的影响，分别为19.65%，38.03%，39.73%和2.59%。



图S1 钙钛矿太阳能电池效率损失的量化方法示意图

## 参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(7): 506-514.
- [3] Liu Y, Yang Z, Cui D, et al. Two-inch-sized perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X=Cl, Br, I) crystals: growth and characterization[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(35): 5176-5183.
- [4] Yin W, Shi T, Yan Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(27): 4653-4658.
- [5] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B, et al. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(10): 1584-1589.
- [6] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, et al. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(1): 151-157.
- [7] Shi D, Adinolfi V, Comin R, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals[J]. *Science*, 2015, 347(6221): 519-522.
- [8] De Wolf S, Holovsky J, Moon S, et al. Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(6): 1035-1039.
- [9] Savenije T J, Ponseca C S, Kunneman L, et al. Thermally activated exciton dissociation and recombination control the carrier dynamics in organometal halide perovskite[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(13): 2189-2194.

- [10] Xing G, Mathews N, Lim S S, et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(5): 476-480.
- [11] Best research-cell efficiencies chart[EB/OL]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [12] Wang R, Mujahid M, Duan Y, et al. A review of perovskites solar cell stability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(47): 1808843.
- [13] Koutselas I B, Ducasse L, Papavassiliou G C. Electronic properties of three- and low-dimensional semiconducting materials with Pb halide and Sn halide units[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2008, 8(9): 1217-1227.
- [14] Wei D, Ji J, Song D, et al. A TiO<sub>2</sub> embedded structure for perovskite solar cells with anomalous grain growth and effective electron extraction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(4): 1406-1414.
- [15] Snaith H J, Abate A, Ball J M, et al. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(9): 1511-1515.
- [16] Ravishankar S, Almora O, Echeverría-Arrondo C, et al. Surface polarization model for the dynamic hysteresis of perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(5): 915-921.
- [17] Almora O, Aranda C, Zarazúa I, et al. Noncapacitive hysteresis in perovskite solar cells at room temperature[J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(1): 209-215.
- [18] Chen B, Yang M, Zheng X, et al. Impact of capacitive effect and ion migration on the hysteretic behavior of perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(23): 4693-4700.
- [19] Ono L K, Raga S R, Wang S, et al. Temperature-dependent hysteresis effects in perovskite-based solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9074-9080.

- [20]Correa Baena J P, Steier L, Tress W, et al. Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(10): 2928-2934.
- [21]Nemnes G A, Besleaga C, Tomulescu A G, et al. Dynamic electrical behavior of halide perovskite based solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 159: 197-203.
- [22]Richardson G, O'Kane S E J, Niemann R G, et al. Can slow-moving ions explain hysteresis in the current-voltage curves of perovskite solar cells?[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1476-1485.
- [23]Tress W, Marinova N, Moehl T, et al. Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells: the role of a compensated electric field[J]. *Energy & environmental science*, 2015, 8(3): 995-1004.
- [24]Giorgi G, Yamashita K. Zero-dipole molecular organic cations in mixed organic-inorganic halide perovskites: possible chemical solution for the reported anomalous hysteresis in the current-voltage curve measurements[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(44): 442001.
- [25]Nemnes G A, Besleaga C, Stancu V, et al. Normal and inverted hysteresis in perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(21): 11207-11214.
- [26]Chen B, Yang M, Priya S, et al. Origin of J-V hysteresis in perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(5): 905-917.
- [27]Kang D H, Park N G. On the current-voltage hysteresis in perovskite solar cells: dependence on perovskite composition and methods to remove hysteresis[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(34): 1805214.
- [28]Dualeh A, Moehl T, Tétreault N, et al. Impedance spectroscopic analysis of lead iodide perovskite-sensitized solid-state solar cells[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 362-373.

- [29] Eames C, Frost J M, Barnes P R F, et al. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7497.
- [30] Azpiroz J M, Mosconi E, Bisquert J, et al. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation[J]. *Energy & environmental science*, 2015, 8(7): 2118-2127.
- [31] Yuan Y, Chae J, Shao Y, et al. Photovoltaic switching mechanism in lateral structure hybrid perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(15): 1-7.
- [32] Mizusaki J, Arai K, Fueki K. Ionic conduction of the perovskite-type halides[J]. *Solid State Ionics*, 1983, 11(3): 203-211.
- [33] Baumann A, Vth S, Rieder P, et al. Identification of trap states in perovskite solar cells[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(12): 2350-2354.
- [34] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. *Science (American Association for the Advancement of Science)*, 2013, 342(6156): 341-344.
- [35] Park N G, Grätzel M, Miyasaka T, et al. Towards stable and commercially available perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2016, 1:16152.
- [36] Boltzmann L, Brush S G, Balazs N L. Lectures on gas theory[J]. *American Journal of Physics*, 1964, 17(9):68-68.
- [37] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(3): 510-519.
- [38] Sha W E I, Ren X, Chen L, et al. The efficiency limit of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(22): 506-514.
- [39] Sze S M, Mattis D C. Physics of semiconductor devices[J]. *Physics Today*, 1970, 23(6): 75.
- [40] Acevedo-Luna A, Morales-Acevedo A. Study of validity of the single-diode model for solar cells by I-V curves parameters extraction using a simple numerical

- method[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(18): 15284-15290.
- [41] Sha W E I, Zhang H, Wang Z S, et al. Quantifying efficiency loss of perovskite solar cells by a modified detailed balance model[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(8): 1701586.
- [42] Würfel P. The chemical potential of radiation[J]. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 15(18): 3967.
- [43] Kirchhoff G. Ueber das verhältniss zwischen dem emissionsvermögen und dem absorptionsvermögen der körper für wärme und licht[J]. *Annalen Der Physik*, 185: 275-301.
- [44] Guillemoles J, Kirchartz T, Cahen D, et al. Guide for the perplexed to the Shockley-Queisser model for solar cells[J]. *Nature photonics*, 2019, 13(8): 501-505.
- [45] Han Q, Hsieh Y T, Meng L, et al. High-performance perovskite/ Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> monolithic tandem solar cells[J]. *Science*, 2018, 361(6405): 904-908.
- [46] Wong-Stringer M, Routledge T J, McArdle T, et al. A flexible back-contact perovskite solar micro-module[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6): 1928-1937.
- [47] Zhao H, Sun R, Wang Z, et al. Zero-dimensional perovskite nanocrystals for efficient luminescent solar concentrators[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(30): 1902262.
- [48] Miller O D, Yablonovitch E, Kurtz S R. Strong internal and external luminescence as solar cells approach the Shockley-Queisser limit[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2012, 2(3): 303-311.
- [49] Yablonovitch E. Statistical ray optics[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1982, 72(7): 899-907.
- [50] Cheknane A, Aemouts T, Boudia M M. Modelling and simulation of organic bulk heterojunction solar cells[J]. *Revue Des Energies Renouvelables*, 2007: 83-90.

- [51]刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学 (第 4 版)[M]. 国防工业出版社, 2010.
- [52]Wetzelaer G A H, Scheepers M, Sempere A M, et al. Trap-assisted non-radiative recombination in organic-inorganic perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(11): 1837-1841.
- [53]Johnston M B, Herz L M. Hybrid perovskites for photovoltaics: charge-carrier recombination, diffusion, and radiative efficiencies[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 146-154.
- [54]Calado P, Burkitt D, Yao J, et al. Identifying dominant recombination mechanisms in perovskite solar cells by measuring the transient ideality factor[J]. *Physical Review Applied*, 2018, 11(4): 044005.
- [55]Wolff C M, Caprioglio P, Stolterfoht M, et al. Nonradiative recombination in perovskite solar cells: the role of interfaces[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(52): 1902762.
- [56]Kiermasch D, Rieder P, Tvingstedt K, et al. Improved charge carrier lifetime in planar perovskite solar cells by bromine doping[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 39333.
- [57]Kiermasch D, Gil-Escrig L, Baumann A, et al. Unravelling steady-state bulk recombination dynamics in thick efficient vacuum-deposited perovskite solar cells by transient methods[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(24): 14712-14722.
- [58]Zarazua I, Han G, Boix P P, et al. Surface recombination and collection efficiency in perovskite solar cells from impedance analysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(24): 5105-5113.
- [59]Guerrero A, Garcia-Belmonte G, Mora-Sero I, et al. Properties of contact and bulk impedances in hybrid lead halide perovskite solar cells including inductive loop elements[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(15): 8023-8032.

- [60] Sha W E I, Choy W C H, Chew W C. A comprehensive study for the plasmonic thin-film solar cell with periodic structure[J]. *Optics express*, 2010, 18(6): 5993-6007.
- [61] Foster J M, Snaith H J, Leijtens T, et al. A model for the operation of perovskite based hybrid solar cells: formulation, analysis, and comparison to experiment[J]. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 2014, 74(6): 1935-1966.
- [62] van Reenen S, Kemerink M, Snaith H J. Modeling anomalous hysteresis in perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(19): 3808-3814.
- [63] Courtier N E, Foster J M, O'kane S E J, et al. Systematic derivation of a surface polarisation model for planar perovskite solar cells[J]. *European Journal of Applied Mathematics*, 2019, 30(3): 427-457.
- [64] Courtier N E, Richardson G, Foster J M. A fast and robust numerical scheme for solving models of charge carrier transport and ion vacancy motion in perovskite solar cells[J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2018, 63: 329-348.
- [65] Ren X, Wang Z, Sha W E I, et al. Exploring the way to approach the efficiency limit of perovskite solar cells by drift-diffusion model[J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(4): 934-942.
- [66] Wang Z S, Ebadi F, Carlsen B, et al. Transient photovoltage measurements on perovskite solar cells with varied defect concentrations and inhomogeneous recombination rates[J]. *Small Methods*, 2020, 4(9): 2000290.
- [67] Sendner M, Nayak P K, Egger D A, et al. Optical phonons in methylammonium lead halide perovskites and implications for charge transport[J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(6): 613-620.
- [68] Herz L M. Charge-carrier mobilities in metal halide perovskites: fundamental mechanisms and limits[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(7): 1539-1548.
- [69] Yao J, Kirchartz T, Vezie M S, et al. Quantifying losses in open-circuit voltage in solution-processable solar cells[J]. *Physical Review Applied*, 2015, 4(1): 014020.

- [70] Braly I L, DeQuilettes D W, Pazos-Outón, L. M. et al. Hybrid perovskite films approaching the radiative limit with over 90% photoluminescence quantum efficiency[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(6): 355-361.
- [71] Xiang J, Li Y, Huang F, et al. Effect of interfacial recombination, bulk recombination and carrier mobility on the J-V hysteresis behaviors of perovskite solar cells: a drift-diffusion simulation study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(32): 17836-17845.
- [72] Niu T, Lu J, Munir R, et al. Stable high-performance perovskite solar cells via grain boundary passivation[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(16): 1706576.
- [73] Tress W. Perovskite solar cells on the way to their radiative efficiency limit—insights into a success story of high open-circuit voltage and low recombination[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(14): 1602358.
- [74] Seki K. Equivalent circuit representation of hysteresis in solar cells that considers interface charge accumulation: potential cause of hysteresis in perovskite solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(3): 33905.
- [75] Gottesman R, Haltzi E, Gouda L, et al. Extremely slow photoconductivity response of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskites suggesting structural changes under working conditions[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(15): 2662-2669.
- [76] Ebadi F, Aryanpour M, Mohammadpour R, et al. Coupled ionic-electronic equivalent circuit to describe asymmetric rise and decay of photovoltage profile in perovskite solar cells[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 11962.
- [77] 张焯, 姚志博, 林仕伟, 等. 钙钛矿太阳能电池: 器件设计和 I-V 滞回现象[J]. *化学学报*, 2015, 73(003): 219-224.
- [78] 王继飞, 林东旭, 袁永波. 有机金属卤化物钙钛矿中的离子迁移现象及其研究进展[J]. *物理学报*, 2019, 68(15): 158801.
- [79] Bertoluzzi L, Boyd C C, Rolston N, et al. Mobile ion concentration measurement and open-access band diagram simulation platform for halide perovskite solar cells[J]. *Joule*, 2020, 4(1): 109-127.

- [80] Głowienka D, Zhang D, Di Giacomo F, et al. Role of surface recombination in perovskite solar cells at the interface of HTL/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>[J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104186.
- [81] Wu F, Bahrami B, Chen K, et al. Bias-dependent normal and inverted J-V hysteresis in perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(30): 25604-25613.
- [82] Yang Q, Wang K, Yu H, et al. Surface polarization and recombination in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells based on photo- and electrically induced negative capacitance studies[J]. *Organic Electronics*, 2018, 62: 203-208.
- [83] Hou X, Huang S, Ou-Yang W, et al. Constructing efficient and stable perovskite solar cells via interconnecting perovskite grains[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(40): 35200-35208.
- [84] Unger E L, Hoke E T, Bailie C D, et al. Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(11): 3690-3698.
- [85] Tvingstedt K, Deibel C. Temperature dependence of ideality factors in organic solar cells and the relation to radiative efficiency[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(9): 1502230.

## 在学期间主要研究成果

### 一、发表、录用论文

- 基于等效电路模型的钙钛矿太阳能电池效率损失机理分析, 物理学报, 2020 (SCI收录, doi: 10.7498/aps.70.20201975); (第一作者)
- Equivalent Circuit Model for Charactering Hysteresis of Perovskite Solar Cells, the 11th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META 2021), 2020 (会议全文录用); (第一作者)
- The Capacitance Effect in Perovskite Solar Cells by Equivalent Circuit Model, 2020 IEEE MTT-S International Conference on Numerical Electromagnetic and Multiphysics Modeling and Optimization (NEMO 2020), 2020 (会议摘要); (第一作者)
- High-performance Inverted Perovskite Solar Cells with very High Fill Factors via Incorporation of Three-dimensional Star-shaped Polymer, Science Advances, Under Revision; (第六作者, 负责钙钛矿太阳能电池的效率损失量化仿真分析, 解释极大填充因子的器件物理)
- Colorful Efficient Moiré-Perovskite Solar Cells, Advanced Materials, 2021, Accepted (doi: 10.1002/adma.202008091). (第五作者, 负责钙钛矿太阳能电池的效率损失量化仿真分析, 解释纳米压印工艺对迟滞改善的器件物理)