



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

徐婷 王子帅 李炫华 沙威

Loss mechanism analyses of perovskite solar cells with equivalent circuit model

Xu Ting Wang Zi-Shuai Li Xuan-Hua Sha Wei E. I.

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 098801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201975

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201975>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

肖特基钙钛矿太阳能电池结构与优化

Simulation and architectural design for Schottky structure perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(5): 057901 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191891>

钙钛矿太阳能电池中的缓冲层研究进展

Progress in perovskite solar cells based on different buffer layer materials

物理学报. 2020, 69(13): 138401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200543>

高效平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的质量管理

Quality management of high-efficiency planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172600>

引入界面耦合系数的长片型磁电层状复合材料的等效电路模型

Equivalent circuit model for plate-type magnetoelectric laminate composite considering an interface coupling factor

物理学报. 2018, 67(2): 027501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172080>

双层螺旋环超表面复合吸波体等效电路模型及微波损耗机制

Equivalent circuit model and microwave reflection loss mechanism of double-layer spiral-ring metasurface embedded composite microwave absorber

物理学报. 2019, 68(9): 095201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181960>

钙钛矿电池纳米陷光结构的研究进展

Review of the research on nano-structure used as light harvesting in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191660>

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*

徐婷¹⁾ 王子帅²⁾ 李炫华³⁾ 沙威^{1)†}

1) (浙江大学信息与电子工程学院, 现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

2) (香港大学电机电子工程系, 香港 999077)

3) (西北工业大学材料学院, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2020年11月23日收到; 2020年12月16日收到修改稿)

理解并量化影响钙钛矿太阳能电池效率的因素, 对研发高性能器件尤为重要. 目前, 太阳能电池普遍认可的三大损失为光学损失、欧姆损失和非辐射复合损失. 其中, 非辐射复合包括体复合和表面复合, 已被证明是制约电池效率提升的决定性因素. 本文提出了一种分析电池伏安特性曲线的等效电路模型, 能对上述损失机制进行全面描述, 并通过与漂移-扩散模型及实验结果的对比, 证实了电路模型的可靠性, 拟合误差在2%以内. 根据该模型, 可以准确判断电池内的主导复合机制, 并可从实际电池伏安曲线中提取不同效率损失对应的物理参数, 绘制电压扫描过程中各机制随电压的演化曲线, 从而理解效率损失的物理机理. 该模型从电路角度分析了不同损失机制对电池工作特性的影响, 有助于定位提高效率的关键点, 是一个较全面的钙钛矿太阳能电池仿真分析工具.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 等效电路模型, 体复合, 表面复合

PACS: 88.40.H-, 73.50.Pz, 88.40.fc

DOI: 10.7498/aps.70.20201975

1 引言

近年来, 随着钙钛矿太阳能电池研究的深入, 电池内光电转换效率的损失机制分析引起了学术界和产业界的广泛关注. 在理想的单节钙钛矿太阳能电池中, 电子和空穴仅仅通过辐射复合发出光子, 其理论效率极限, 即 Shockley-Queisser 极限, 约为 31%^[1]. 而对于实际太阳能电池, 目前已实验认证的最高光电转换效率为 25.5%^[2], 距理论极限值仍相差甚远. 究其原因, 一方面, 钙钛矿中自由载流子的辐射复合较弱^[3]; 另一方面, 电池内各种损失机制的存在, 极大影响了载流子的产生、输运与收集, 最终导致光电转换效率降低.

基于细致平衡理论, 我们之前的工作报道了对于实际的钙钛矿太阳能电池主要有三种损失机制限制了电池的效率: 一是光学损失, 二是体缺陷辅助非辐射 (SRH) 复合损失, 三是欧姆损失^[4]. 考虑到实际电池会受到器件陷光结构和光子循环效应的影响, 根据提出的修正细致平衡模型, 量化了影响电池工作的主要损失机制, 并成功将理论和实验的伏安曲线 (J - V 曲线) 拟合误差控制在 4% 以内. 但该模型没有考虑或区分其他类型的非辐射复合对器件效率的影响. 对于钙钛矿太阳能电池, 非辐射复合已经被证明是主要复合机制^[5,6]. 目前, 广泛认为钙钛矿太阳能电池内的非辐射复合途径主要有体 SRH 复合、体俄歇复合和表面复合. 其中, 由于钙钛矿材料具有俄歇复合率低的特点^[7], 对电池建模

* 国家自然科学基金 (批准号: 61975177) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: weisha@zju.edu.cn

时常常忽略俄歇复合. 体复合主要与钙钛矿光吸收层内的固有点缺陷、杂质等有关, 而表面复合主要与钙钛矿层的表面缺陷^[8]相关. 因此判断电池中的主导非辐射复合机制, 分析并量化体复合与表面复合对特性曲线的影响, 对电池的效率 and 稳定性的提高具有重要意义^[9,10].

现有的分析非辐射复合类型的方法主要分为测试方法和仿真方法. 测试方法主要有理想因子判定法^[11]和微扰测量法, 如阻抗谱分析法^[12-14]、瞬态光电电压测试法^[15,16]与光谱测量法^[17]等. 但理想因子法无法分析表面复合的影响, 微扰法难以量化正常工作时电池内的体复合损失和表面复合损失, 并且需要昂贵的设备支持. 而仿真方法可基于漂移-扩散模型, 结合体复合公式和表面复合公式, 以仿真太阳能电池 J - V 曲线. 以往的漂移-扩散模型^[18]对光学损失的探讨较少且缺乏与细致平衡模型之间的联系, 直到 2017 年, Ren 等^[19]将考虑陷光结构和辐射角度限制的 Roosbroeck-Shockley 公式, 以及选择性电极边界条件应用于漂移-扩散方程中, 才得出了漂移-扩散模型与细致平衡模型的等价条件. 不幸的是, 漂移-扩散模型由于过强的非线性特征, 不适用于拟合实验曲线, 难以提取物理参数从而理解实际电池的工作机理.

为解决上述问题, 本文基于修正细致平衡模型^[4], 同时全面考虑光学损失、欧姆损失、体复合损失和表面复合损失, 提出了新的等效电路模型, 以描述钙钛矿太阳能电池在实际情况下的工作特性, 分析效率损失机理. 同时, 为验证模型的可靠性, 本文将电路模型与漂移-扩散仿真的太阳能电池 J - V 曲线、以及实验 J - V 曲线进行拟合并对比, 通过特征参数 (串联电阻、并联电阻、体复合系数和表面复合系数) 的提取与数值比较, 评估等效电路模型区分非辐射复合类型的能力, 以及量化各损失机制的效果.

2 理论

2.1 等效电路模型

光照下, 理想的光伏电池可看作一个理想二极管和一个恒流源组成的并联电路, 恒流源产生的电流 J_{ph} 即为光生电流. 基于修正细致平衡模型^[4], 描述实际钙钛矿太阳能电池伏安曲线的改进等效电路模型如图 1 所示.

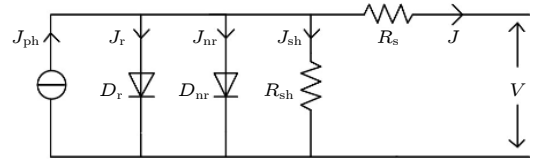


图 1 钙钛矿太阳能电池的等效电路模型图

Fig. 1. Equivalent circuit model of perovskite solar cells.

在制造过程中, 实际的太阳能电池会出现陷阱和孔洞等缺陷, 这些缺陷造成的漏电流损失用并联电阻 R_{sh} 来表示. 正负电极、载流子传输层、钙钛矿层与载流子传输层界面产生的欧姆损失的总效果可用串联电阻 R_{s} 刻画. 理想二极管 D_{r} 代表钙钛矿的辐射复合, 而非辐射复合过程则由二极管 D_{nr} 描述.

模型对应的伏安特性方程为

$$J(V) = J_{\text{ph}} - J_{\text{r}}(V) - J_{\text{bulk}}(V) - J_{\text{surf}}(V) - J_{\text{sh}}(V), \quad (1)$$

其中, V 为太阳能电池的光生电压, J_{r} 为由光子循环引起的辐射复合电流, J_{bulk} 为考虑体复合的非辐射复合电流, J_{surf} 为表面复合电流, J_{sh} 为并联电阻电流 (漏电流).

光电流由以下方程给出:

$$J_{\text{ph}} = q \int_0^{\infty} \alpha(\lambda, L) \frac{\Gamma(\lambda) \lambda}{hc_0} d\lambda, \quad (2)$$

其中, c_0 代表光速, Γ 是 AM 1.5 G 的太阳光谱, λ 代表波长, q 是基本电荷. 吸收率 α 等于钙钛矿活性层吸收的功率与入射太阳光的功率之比, 其值取决于钙钛矿层的厚度、选取的相关材料的折射率和器件陷光结构的设计等. 光电流可通过数值求解麦克斯韦方程得到.

基于细致平衡的辐射电流表示为

$$J_{\text{r}} = q \int_0^{\infty} \alpha(\lambda, L) \frac{\Gamma_0(\lambda) \lambda}{hc_0} d\lambda \left\{ \exp \left[\frac{q(V + JR_{\text{s}})}{k_{\text{B}}T} \right] - 1 \right\}, \quad (3)$$

其中, Γ_0 是太阳能电池 $T = 300 \text{ K}$ 时的黑体辐射谱, k_{B} 是玻尔兹曼常数.

忽略俄歇复合, 钙钛矿太阳能电池非辐射复合的主导机制为体复合和表面复合. 因此, 体复合电流和表面复合电流可分别表述为

$$J_{\text{bulk}} = qL\gamma_{\text{bulk}}n_i \exp \left[\frac{q(V + JR_{\text{s}})}{2k_{\text{B}}T} \right], \quad (4)$$

$$J_{\text{surf}} = qL_{\text{surf}}\gamma_{\text{surf}} \frac{n_i^2}{p_0^{\text{h}}} \exp \left[\frac{q(V + JR_{\text{s}})}{k_{\text{B}}T} \right], \quad (5)$$

其中, J_{bulk} 代表体复合电流, J_{surf} 代表表面复合电流, γ_{bulk} 和 γ_{surf} 分别为体复合系数和表面复合系数,

L 是钙钛矿活性层的厚度, L_{surf} 是传输层与钙钛矿层界面的有效厚度, n_i 是活性材料的本征载流子浓度, 而 p_0^+ 是空穴传输层/钙钛矿层界面处钙钛矿侧的平衡多子空穴浓度 (或电子传输层/钙钛矿层界面处钙钛矿侧的平衡多子电子浓度 n_0^-). (4) 式和 (5) 式的具体推导见附录 A.

漏电流 J_{sh} 由 (6) 式描述:

$$J_{\text{sh}} = \frac{V + JR_s}{R_{\text{sh}}}. \quad (6)$$

基于该改进的等效电路模型, 通过对实际 J - V 曲线拟合, 提取出串联电阻 R_s 、并联电阻 R_{sh} 、非辐射体复合系数 γ_{bulk} 和非辐射表面复合系数 γ_{surf} 四个参数, 进而分析造成钙钛矿太阳能电池效率损失的主要因素, 以及各损失机制 (串联电阻损耗、并联电阻损耗、体复合损耗和表面复合损耗) 对效率损失的贡献比例. 除此之外, 通过 J_{bulk} - V , J_{surf} - V 和 J_{sh} - V 曲线的对比, 可以直观分析随着电压变化, 体复合、表面复合以及电阻损耗的演进情况, 从而实现从电路角度分析钙钛矿太阳能电池的工作机理, 理解损失机制的目的, 为进一步提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率提供更精确的方向.

2.2 仿真方法

为了验证等效电路模型分辨非辐射复合机制的可靠性与准确性, 本文将根据漂移-扩散模型^[17] 仿真得到的三条伏安曲线作为参考曲线. 其中, 第一条 J - V 曲线代表实际太阳能电池工作时非辐射复合机制仅存在体复合, 第二条 J - V 曲线描述了表面复合为主导非辐射复合类型时太阳能电池的工作特性, 而第三条曲线则代表没有非辐射复合但改变两侧传输层迁移率时对应的太阳能电池 J - V 曲线.

描述钙钛矿太阳能电池器件工作特性的漂移-扩散模型主要由泊松方程、漂移-扩散方程和电流连续性方程给出. 泊松方程如下式所示:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -q(p - n), \quad (7)$$

电子和空穴的漂移-扩散方程为

$$J_n = -q\mu_n n \frac{\partial \psi}{\partial x} + qD_n \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (8)$$

$$J_p = -q\mu_p p \frac{\partial \psi}{\partial x} - qD_p \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (9)$$

电流连续性方程为

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G - R, \quad (10)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G - R, \quad (11)$$

其中, ψ 为电势, q 为基本电荷, n 和 p 分别为电子密度和空穴密度, J_n 和 J_p 分别为电子电流密度和空穴电流密度, μ_n , μ_p , D_n , D_p 分别为电子迁移率、空穴迁移率、电子扩散系数和空穴扩散系数. G 为产生率, R 代表复合率.

本文考虑的复合机制主要有辐射复合和非辐射复合. 非辐射复合又主要考虑体复合与活性层-载流子传输层界面处的表面复合. 故辐射复合率 R_{rad} 、体复合率 R_{bulk} 和表面复合率 R_{surf} 分别为

$$R_{\text{rad}} = k_{\text{rad}} (np - n_i^2), \quad (12)$$

$$R_{\text{bulk}} = \frac{np - n_i^2}{\tau_n (p + p_t) + \tau_p (n + n_t)}, \quad (13)$$

$$R_{\text{surf}} = \frac{n^+ p^- - n_i^2}{\tau_{\text{surf}n} (p^- + p_t) + \tau_{\text{surf}p} (n^+ + n_t)}, \quad (14)$$

其中, n_i 为钙钛矿活性层本征载流子浓度; k_{rad} 为辐射复合系数; τ_n , τ_p 分别为电子、空穴的体复合寿命; $\tau_{\text{surf}n}$, $\tau_{\text{surf}p}$ 分别为电子、空穴的表面复合寿命; n_t , p_t 分别代表陷阱电子、空穴浓度; n^+ , p^- 分别代表界面两侧的电子、空穴密度.

为减小电极表面复合对 J - V 曲线的影响, 选用以下选择性接触边界条件:

$$J_{\text{nc}} = S_{\text{nc}} (n - n_{0c}), \quad S_{\text{nc}} = \infty, \quad (15)$$

$$J_{\text{na}} = S_{\text{na}} (n - n_{0a}), \quad S_{\text{na}} = 0, \quad (16)$$

$$J_{\text{pc}} = S_{\text{pc}} (p - p_{0c}), \quad S_{\text{pc}} = 0, \quad (17)$$

$$J_{\text{pa}} = S_{\text{pa}} (p - p_{0a}), \quad S_{\text{pa}} = \infty, \quad (18)$$

其中 S_{nc} , S_{na} , S_{pc} , S_{pa} 分别为阴极电子、阳极电子、阴极空穴和阳极空穴的表面复合速率. n_{0c} , n_{0a} , p_{0c} , p_{0a} 为边界处阴极电子、阳极电子、阴极空穴和阳极空穴的浓度.

3 仿真结果分析

根据 2.2 节中的漂移-扩散模型, 假设钙钛矿太阳能电池内的非辐射复合机制只有体复合, 或只有表面复合, 或不考虑非辐射复合但改变活性层两侧传输层的迁移率大小. 若假设仅存在非辐射体复合, 即令 $\tau_{\text{bulk}} = 100 \text{ ns}$, $\tau_{\text{surf}} = \text{Inf}$ ^[20], 传输层多子

迁移率 $\mu_{\text{maj}} = 20 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 传输层少子迁移率 $\mu_{\text{min}} \approx 0 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [21]. 若假设仅存在表面复合, 则令 $\tau_{\text{bulk}} = \text{Inf}$, $\tau_{\text{surf}} = 1 \text{ ns}$, $\mu_{\text{maj}} = 20 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, $\mu_{\text{min}} \approx 0 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 若假设不存在非辐射复合并且传输层迁移率低, 则令 $\tau_{\text{bulk}} = \text{Inf}$, $\tau_{\text{surf}} = \text{Inf}$, $\mu_{\text{maj}} = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, $\mu_{\text{min}} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 在无初始偏置电压的情况下, 用 0.1 V/s 的速度从短路 (0 V) 扫描到稍大于开路 (V_{oc}), 得到对应的实际钙钛矿太阳能电池仿真 J - V 特性曲线, 如图 2 中红色点划线所示. 漂移-扩散模型中使用的其他仿真参数主要有: 器件厚度 ETL 200 nm / Absorber 500 nm / HTL 200 nm [22]; 电子传输层、空穴传输层以及活性层的相对介电常数分别为 $\epsilon_{\text{ETL}} = 4$, $\epsilon_{\text{HTL}} = 4$, $\epsilon_{\text{Absorber}} = 31$ [23]; 设活性层电子和空穴的迁移率相等, 为 $\mu_n = \mu_p = 20 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [21]; 内建电场为 $V_{\text{bi}} = 0.8 \text{ V}$ [24]; 禁带宽度为 $E_g = 1.6 \text{ eV}$ [25,26]; 钙钛矿层的态密度为 $N_c = N_v = 10^{19} / \text{cm}^3$ [22]; 钙钛矿层和传输层之间的有效界面厚度为 $L_{\text{surf}} = 0.02 \text{ nm}$ [20]. 故模型中的钙钛矿层本征载流子浓度为 $n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right) = 4.336 \times 10^5 / \text{cm}^3$.

观察图 2, 根据 2.1 节中的等效电路模型, 分别对只含体复合 (图 2(a) 中红色点划线)、表面复合占优 (图 2(b) 中红色点划线) 以及不考虑非辐射复合但改变传输层 (图 2(c) 中的红色点划线) 的验证曲线进行拟合, 得到对应的黑色拟合曲线. 发现三种情况下均有较好的拟合结果, 其中只含体复合时曲线的相对拟合误差为 1.01%, 表面复合主导时的相对拟合误差仅为 0.2%, 而改变传输层时相对拟合误差也仅为 0.31%. 极小的拟合误差, 证明了该等效电路模型可以较为准确地描述钙钛矿太阳能电池的伏安特性.

同时, 提取拟合参数并进行光电转换效率分析, 得到的结果如表 1 所列. 其中, 经漂移-扩散模型仿真, 空穴传输层/钙钛矿界面处、靠近钙钛矿侧的平衡多子空穴浓度均为 $p_0^h = 9.29 \times 10^{10} / \text{cm}^3$, 同样靠近电子传输层/钙钛矿界面处钙钛矿侧的平衡多子电子浓度均为 $n_0^e = 9.29 \times 10^{10} / \text{cm}^3$.

由于本文的漂移-扩散模型与等效电路模型具有统一性, 因此对于同一个钙钛矿太阳能电池参考曲线来说, 其体非辐射复合系数和表面复合系数应分别与体载流子寿命和表面载流子寿命相关.

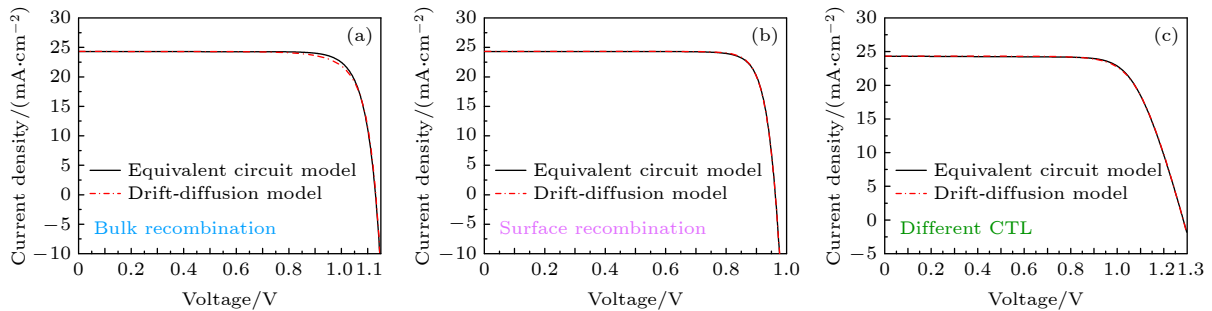


图 2 不同缺陷类型和传输层迁移率对应的钙钛矿太阳能电池 J - V 曲线图 (a) 非辐射复合机制仅考虑体复合; (b) 表面复合为主导非辐射复合机制; (c) 不考虑非辐射复合且改变传输层迁移率. 其中, 红色点划线为漂移-扩散模型仿真得到的 J - V 曲线, 而黑色实线为经等效电路模型拟合得到的 J - V 曲线

Fig. 2. The J - V curves of perovskite solar cells with different non-radiative recombination types and different transport layers: (a) Only bulk recombination is considered; (b) surface recombination is the dominant non-radiative recombination mechanism; (c) without non-radiative recombination and the mobility of transport layers is changed. The red-dot lines represent J - V curves that are simulated by drift-diffusion model, and the curves fitted by equivalent circuit model are shown in the dark solid lines.

表 1 不同情况下钙钛矿太阳能电池 J - V 曲线对应的特征参数表
 Table 1. Parameters retrieved from the J - V curves of different cases.

Cases	$\gamma_{\text{bulk}}/\text{s}^{-1}$	$\gamma_{\text{surf}}/\text{s}^{-1}$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{sh}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$FF/\%$	$PCE/\%$
Bulk	2.07×10^6	3.48×10^5	3.34×10^{-3}	1.46×10^6	24.28	1.13	82.33	22.58
Surface	1.30×10^7	1.95×10^9	3.84×10^{-1}	9.24×10^6	24.30	0.96	84.32	19.74
CTL	8.75×10^4	0.86	7.03×10^{-1}	7.00×10^3	24.32	1.28	73.15	22.85

注1: Bulk代表仅考虑体复合, Surface代表仅考虑表面复合, CTL代表不考虑非辐射复合但改变传输层迁移率的情况. γ_{bulk} 代表体复合系数; γ_{surf} 代表表面复合系数; R_s 为串联电阻; R_{sh} 为并联电阻; J_{sc} , V_{oc} , FF 和 PCE 分别代表经计算得到的短路电流、开路电压、填充因子和光电转换效率.

表 2 不同情况下等效电路模型和漂移-扩散模型仿真得到的非辐射复合参数表

Table 2. Nonradiative recombination parameters retrieved from different cases by equivalent circuit model and drift-diffusion model.

Cases	$\tau_{\text{bulk}}/\text{s}$	$\tau_{\text{bulk}}^{-1}/\text{s}^{-1}$	$\gamma_{\text{bulk}}/\text{s}^{-1}$	$\tau_{\text{surf}}/\text{s}$	$\tau_{\text{surf}}^{-1}/\text{s}^{-1}$	$\gamma_{\text{surf}}/\text{s}^{-1}$
Bulk	1.00×10^{-7}	1.00×10^7	2.07×10^6	Inf	Inf small	3.48×10^5
Surface	Inf	Inf small	1.30×10^7	1.00×10^{-9}	1.00×10^9	1.95×10^9
CTL	Inf	Inf small	8.75×10^4	Inf	Inf small	0.86

根据附录 A 可知, $\tau = 1/\gamma$, 故计算两个模型仿真得到的非辐射复合参数 (表 2), 以比较两个模型间非辐射复合系数和载流子寿命的关系.

仅考虑体复合时, 漂移-扩散模型设置 $\tau_{\text{bulk}} = 100 \text{ ns}$, $\tau_{\text{surf}} = \text{Inf}$, 故其对应的体复合系数计算值应为 10^7 s^{-1} , 而等效电路模型的拟合值是 $2.07 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 说明该情况下体复合系数的拟合误差在可接受范围内 (约为计算值的 1/5). 对应的表面复合系数 γ_{surf} 计算值应为无限小, 但实际等效电路模型的拟合值是 $3.48 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. 此时, 根据表面复合系数拟合值相对体复合系数拟合值显著小 (相差一个数量级), 可推断该钙钛矿太阳能电池内表面复合较弱. 仅考虑表面复合时, 设置 $\tau_{\text{bulk}} = \text{Inf}$, $\tau_{\text{surf}} = 1 \text{ ns}$, 其体复合系数的计算值应为无限小, 表面复合系数的计算值应为 10^9 s^{-1} , 而等效电路模型的拟合值为 $\gamma_{\text{bulk}} = 1.30 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $\gamma_{\text{surf}} = 1.95 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. 同样, 该情况下表面复合系数的拟合误差在允许范围内 (约为计算值的 2 倍), 而体复合系数拟合值相比表面复合系数拟合值显著小, 可认为钙钛矿中体复合较弱. 当改变传输层迁移率时, 体复合系数和表面复合系数的计算值应均为无限小, 而对应的等效电路拟合值分别为 $\gamma_{\text{bulk}} = 8.75 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $\gamma_{\text{surf}} = 0.86 \text{ s}^{-1}$. 对比前两个例子, 可以明显看出该情况下, 体复合系数拟合值和表面复合系数拟合值都相对较小, 即非辐射复合系数拟合值与漂移-扩散模型的寿命设定值之间有良好的对应关系. 综上, 在已知 L_{surf} 和 p_0^b 的情况下, 根据 J - V 曲线拟合得到的 γ_{bulk} 和 γ_{surf} 的大小比较, 可以粗略判断该电池内的非辐射复合情况. 然而, 单纯比较 γ_{bulk} 和 γ_{surf} 的数值大小, 难以直观理解钙钛矿太阳能电池中的非辐射复合机理, 因此需要更形象的比较方法.

除此之外, 分析并比较表 1 中的结果, 发现三种情况下的短路电流大小相近. 仅考虑表面复合时的开路电压最小, 不考虑非辐射复合但改变传输层迁移率时的效率最高但填充因子最小. 另外, 仅考

虑体复合或仅考虑表面复合时的 R_s 都很小, R_{sh} 都很大. 而降低传输层迁移率时, R_s 相对以上两种情况最大, R_{sh} 最小. 同样, 单纯观察 R_s 和 R_{sh} 的数值大小, 也难以分析欧姆损失对工作特性的影响. 故根据 (1) 式作出电池总电流和各子电流随电压变化的曲线, 如图 3 所示.

为进一步分析串联电阻、并联电阻、体复合和表面复合对钙钛矿太阳能电池光电转换效率的影响, 绘制效率损失示意图, 如图 4 所示 (绘制方法见附录 B).

观察图 3 和图 4 可知, 仅考虑体复合和仅考虑表面复合时的电阻电流都极小, 并且串并联电阻造成的效率损失均为 0. 众所周知, 串联电阻损失的主要来源为载流子传输层及其界面的欧姆损耗. 对应于该两种情况的漂移-扩散模型参数为 $\mu_{\text{maj}} = 20 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, $\mu_{\text{min}} \approx 0 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 即此时钙钛矿活性层两侧均为高电导多子传输层 (少子阻挡层). 故该电池的欧姆损耗应极小, 也就是串联电阻损失应极小. 该分析与串联电阻造成的效率损失约为 0% 相统一. 并且当降低传输层迁移率后 $\mu_{\text{maj}} = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 因为传输层阻抗增大, 其串联电阻损失增加为 42.16%. 另外, 扩散-漂移模型不能刻画因电池内缺陷和针孔造成的漏电流损失 (漏电流横向传输, 不被上下电极收集). 因此由等效电路得出的并联阻抗损失几乎为 0. 综上, 该等效电路模型可以较好地描述欧姆电阻对伏安特性的影响.

对于图 3(a), 在扫描电压从 0 V 增加至 $V_{\text{bi}} = 0.8 \text{ V}$ 的过程中, 体复合电流 J_{bulk} 和表面复合电流 J_{surf} 均变化不显著. 随后, 在电压从 V_{bi} 继续向 V_{oc} 扫描的过程中, J_{bulk} 和 J_{surf} 均以指数规律增大, 但 J_{surf} 开始指数增长的电压起始点明显滞后于 J_{bulk} 的起始增长点, 导致在该过程中 J_{bulk} 始终大于 J_{surf} . 该结果与漂移-扩散模型的预设条件 $\tau_{\text{bulk}} = 100 \text{ ns}$, $\tau_{\text{surf}} = \text{Inf}$ 基本一致. 同时, 根据图 4, 计算的体复合造成的效率损失占 91.18%, 远高于表面复合造成

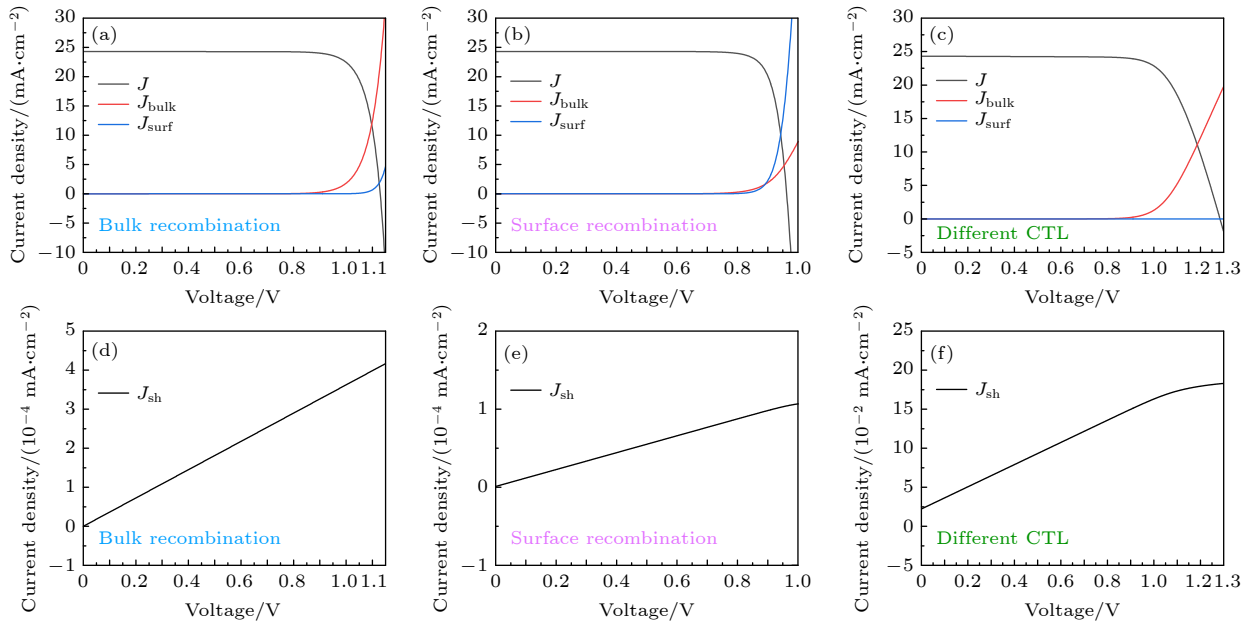


图 3 根据 (1) 式分解的不同情况下的钙钛矿太阳能电池电流组成示意图 (a), (d) 仅考虑体复合; (b), (e) 非辐射复合以表面复合为主; (c), (f) 不考虑非辐射复合但改变传输层. 其中 J 代表钙钛矿太阳能电池的总电流, J_{bulk} 为体复合电流, J_{surf} 为表面复合电流, J_{sh} 为电阻电流

Fig. 3. Decompositions of the total current density of perovskite solar cells according to Eq. (1): (a), (d) Only bulk recombination is considered; (b), (e) only surface recombination is considered; (c), (f) without non-radiative recombination and with different transport layers. J represents the total current, J_{bulk} represents the bulk recombination current and J_{surf} represents the surface recombination current. J_{sh} represents the resistance current.

的损失 8.82%. 说明在该钙钛矿太阳能电池工作时, 两种非辐射复合机制中体复合占优, 而表面复合几乎可忽略. 对于图 3(b), 在扫描电压从 0 V 增加至 $V_{\text{bi}} = 0.8 \text{ V}$ 的过程中, J_{bulk} 和 J_{surf} 同样变化不显著. 而在电压从 V_{bi} 增加至 V_{oc} 的过程中, J_{bulk} 和 J_{surf} 均从 V_{bi} 开始以指数规律增大, 但 J_{surf} 的增长速度明显快于 J_{bulk} . 同时, 根据图 4, 体复合造成的效率损失占总损失的 22.41%, 表面复合占 77.59%. 表明该钙钛矿太阳能电池工作时, 表面复合是其主要的非辐射复合机制, 是效率损失的决定性因素. 该结论同样与漂移-扩散模型的预设条件 $\tau_{\text{bulk}} = \text{Inf}$, $\tau_{\text{surf}} = 1 \text{ ns}$ 一致. 对于图 3(c), J_{bulk} 仍从 V_{bi} 开始随电压以指数规律增大, 但 J_{surf} 始终约为 0. 根据图 4, 该情况下体复合造成了 57.28% 的效率损失, 而表面复合没有造成损失. 对应于漂移-扩散模型, 仿真中未设置非辐射复合而仅改变了传输层迁移率大小, 也就代表此时电池内几乎不含非辐射复合, 但因为电路模型在非辐射复合为 0 的极端条件下存在误差, 所以拟合的结果仍有体复合存在. 特别地, 在该电池中电阻造成了额外的损耗, 较好地符合了模型对应的物理机理. 综上, 本文提出的等效电路模型可以有效区分钙钛矿太阳能电池工作时

的主导非辐射复合机制, 并且能够量化不同非辐射复合类型, 串并联电阻对于光电转换效率的影响, 进而分析影响电池伏安曲线变化的可能原因.

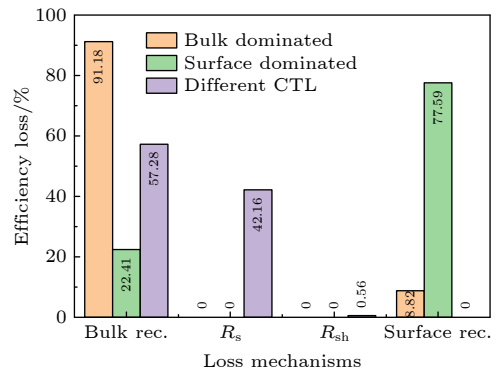


图 4 不同情况下钙钛矿太阳能电池的效率损失示意图
Fig. 4. Efficiency loss of perovskite solar cells in different cases.

4 实验结果分析

接下来进一步验证本文提出的等效电路模型对实际钙钛矿太阳能电池伏安特性的建模能力, 评估其量化伏安特性损失机制的有效性. 基于文献 [27], 对在不同晶界处理工程下钙钛矿太阳能电池的测试

数据进行分析. 根据等效电路模型, 拟合提取的特征参数如表 3 所列, 其中 Control 代表未引入路易斯碱或酸官能团的 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池, DTS 代表引入 DTS^[28] 的 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池, 而 DR3T 则为引入基于 BDT 的 DR3TBDTT (简称 DR3T)^[29] 的 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池. 值得注意的是, 在等效电路模型的仿真中, 由于钙钛矿太阳能电池的 L_{surf} 和 p_0^h 未知, 表 3 引入 $U_{\text{surf}} = L_{\text{surf}}\gamma_{\text{surf}}/p_0^h$ 以描述表面复合对太阳能电池的影响.

根据表 3 可以发现, 引入 DTS 之后, 相比 Control, 钙钛矿太阳能电池的体复合系数显著降低,

开路电压增大, 表明 DTS 具有良好的 MAPbI₃ 活性层晶界钝化作用, 可以有效提高钙钛矿太阳能电池的工作性能. 同样, 引入 DR3T 后, 体复合系数进一步降低, 开路电压增大, 表明 DR3T 的晶界钝化作用优于 DTS; 但由于表面复合的增加, 最终效率提升不明显.

图 5 为不同晶界处理情况下, 钙钛矿太阳能电池伏安特性的等效电路模型拟合结果, 而图 6 为对应的效率损失示意图. 其中图 5(a) 为未进行晶界修饰时的钙钛矿太阳能电池等效电路拟合曲线和各子电流的曲线, 其总电流-电压的理论曲线和实验曲

表 3 不同情况下钙钛矿太阳能电池 J - V 曲线对应的特征参数表
Table 3. Parameters retrieved from the J - V curves of different cases.

Cases	$\gamma_{\text{bulk}}/\text{s}^{-1}$	$U_{\text{surf}}/(\text{nm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{sh}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$FF/\%$	$PCE/\%$
Control	7.43×10^6	9.65×10^{-7}	2.10	1.73×10^3	21.29	1.06	76.03	17.24
DTS	1.89×10^6	8.61×10^{-7}	3.71	1.83×10^3	22.50	1.11	77.16	19.34
DR3T	7.17×10^5	1.96×10^{-6}	4.20	1.63×10^3	22.95	1.12	77.05	19.77

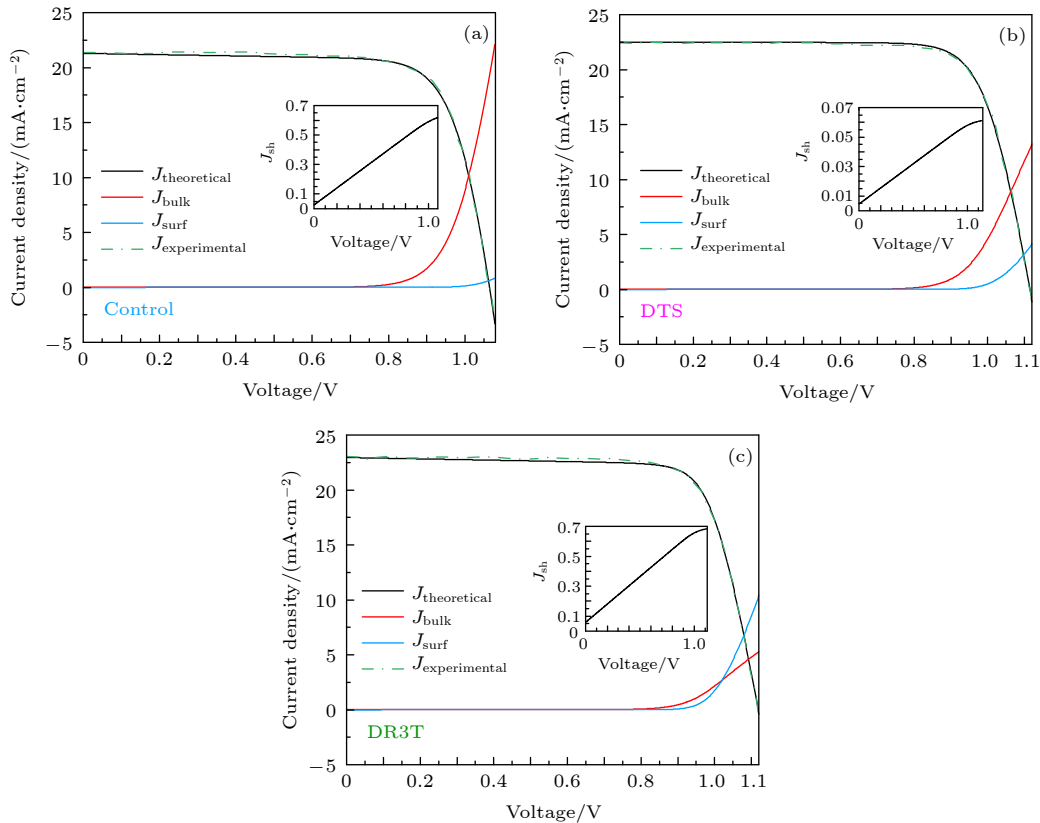


图 5 根据 (1) 式分解的不同情况下的钙钛矿太阳能电池电流组成示意图 (a) 未进行钙钛矿层晶界修饰的钙钛矿太阳能电池器件; (b) 钙钛矿层引入 DTS 的太阳电池器件; (c) 钙钛矿层引入 DR3T 的器件. 其中 $J_{\text{theoretical}}$ 代表等效电路模型拟合得到的钙钛矿太阳能电池的总电流, J_{bulk} 为其体复合电流, J_{surf} 为表面复合电流, $J_{\text{experimental}}$ 为实验测得的电流曲线; 插图表示漏电流 J_{sh} 随电压的变化
Fig. 5. Decompositions of the total current density of perovskite solar cells according to Eq. (1): (a) Devices based on the control MAPbI₃ films; (b) devices based on the DTS passivated MAPbI₃ films; (c) devices based on the DR3T passivated MAPbI₃ films. $J_{\text{theoretical}}$ represents the total theoretical current, J_{bulk} represents the bulk recombination current, J_{surf} represents the surface recombination current and $J_{\text{experimental}}$ represents the experimental current. The insets show the bias voltage dependence of J_{sh} .

线的相对拟合误差为 1.08%. 图 5(b) 为引入 DTS 时的电流-电压曲线, 其理论和实验曲线的相对拟合误差为 0.70%. 图 5(c) 为引入 DR3T 时的曲线, 其相对拟合误差为 0.95%. 极小的相对误差, 再一次表明该等效电路模型可以很好地描述实际钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线.

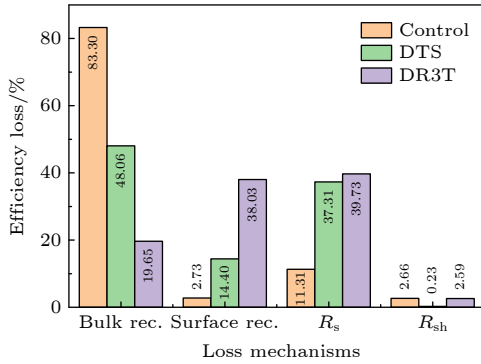


图 6 不同界面工程处理下钙钛矿太阳能电池的效率损失示意图

Fig. 6. Efficiency loss of perovskite solar cells with different grain boundaries.

根据图 5 和图 6, 未进行晶界修饰的钙钛矿太阳能电池中, 体复合为主导非辐射复合机制, 造成了 83.3% 的效率损失. 引入 DTS 后, 体复合损失减小为 48.06%, 而表面复合损失增大为 14.40% (说明判断不同情况下钙钛矿太阳能电池的非辐射复合特性时, 单看非辐射复合系数的大小是不准确的, 需要进行效率损失计算). 而在引入 DR3T 后, 表面复合进一步增大为 38.03%, 体复合进一步减小为 19.65%, 表面复合因此成为该钙钛矿太阳能电池的主导非辐射复合机制. 结合文献 [27] 中的分析可知, DTS 或 DR3T 分子与钙钛矿之间的相互作用是引起缺陷钝化、促进载流子在晶界间传输的原因. 因此在钙钛矿层引入 DTS 和 DR3T 能有效地减小钙钛矿层的体复合损失. 同时, 由于 DTS 对 MAPbI₃ 有更大的能级差, 故 DTS 在一定程度上会阻碍载流子的传输, 即增大串联电阻损失. 另外, 引入 DR3T 会使钙钛矿层中缺陷态变得更浅, 在有利于电子和空穴的收集的同时, 也更易产生较大的表面复合损失. 综上所述, 本等效电路模型的拟合结果与文献的分析基本一致. 因此, 本文提出的等效电路模型可以准确判断实际钙钛矿太阳能电池中的主导非辐射复合机制, 并且通过各子电流的对比和效率损失的计算, 可以较好地理解电池的工作机理, 分析电池优化策略的实用性.

5 结论

本文提出了一种描述钙钛矿太阳能电池伏安特性的改进等效电路模型, 该模型考虑了光子循环、陷光结构、非辐射复合途径即体复合和表面复合、以及串并联电阻损耗, 是一个较全面的仿真模型. 且通过拟合结合体复合和表面复合公式的漂移-扩散模型、仿真得到的 $J-V$ 曲线、以及不同晶界钝化处理下的实际 $J-V$ 曲线, 验证了该等效电路模型描述钙钛矿太阳能电池伏安特性的准确性, 其拟合误差在 2% 以内. 基于该等效电路模型, 通过拟合 $J-V$ 曲线, 可以提取出描述体复合的体复合系数、描述表面复合的表面复合系数、描述欧姆损耗的串联电阻和并联电阻, 即量化影响电池效率的损耗因素. 除此之外, 还可绘制体复合伏安曲线、表面复合伏安曲线和电阻伏安曲线, 研究电压扫描过程中各损耗机理对效率的影响, 有助于判断电池内的主导损失机制和弄清工作机理, 以准确定位效率提升的重点.

为了逼近 Shockley-Queisser 理论极限, 通过对只含体复合的电池 $J-V$ 曲线、表面复合主导的 $J-V$ 曲线以及不考虑非辐射复合但改变传输层的 $J-V$ 曲线的仿真和分析, 发现选用合适的载流子阻挡层可以有效减小串联电阻损耗, 甚至将串联电阻对效率的影响忽略不计. 同时, 优化光学设计, 提高钙钛矿活性层的质量及钝化界面缺陷, 可以有效减小非辐射复合损耗和并联电阻损耗, 获得更高的光电转换效率和填充因子 [30]. 此外, 本模型在拟合参数的唯一性上需要进一步地改善, 可考虑同时拟合不同光强下的伏安曲线. 并且本模型没有考虑影响钙钛矿太阳能电池的反常迟滞现象, 因而无法解释扫描方向不同时离子移动对 $J-V$ 曲线的影响 [31], 同样需要在将来的工作中完善.

附录 A

已知体 SRH 复合率在 $n \approx p$, $n \gg n_i$ 和 $p \gg p_i$ 情况下的计算公式为 [32]

$$R_{\text{bulk}} = \frac{np - n_i^2}{\tau_n(p + p_i) + \tau_p(n + n_i)} \approx \frac{n}{\tau_n + \tau_p}, \quad (\text{A1})$$

其中 n 为电子浓度, p 为空穴浓度, n_i 为钙钛矿活性层本征载流子浓度, p_i 为陷阱空穴浓度, n_i 为陷阱电子浓度, τ_n 为电子的体复合寿命, τ_p 为空穴的体复合寿命.

非平衡载流子浓度乘积为

$$np \approx n^2 = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{k_B T}\right), \quad (A2)$$

其中, E_{Fn} 为电子的准费米能级, E_{Fp} 为空穴的准费米能级. 如果载流子迁移率足够大, $(E_{Fn} - E_{Fp})/q$ 为钙钛矿体两端施加的电压 V_{ap} .

因此体复合电流应为

$$J_{\text{bulk}} = qR_{\text{bulk}}L = qL\gamma_{\text{bulk}}n_i \exp\left(\frac{qV_{ap}}{2k_B T}\right), \quad (A3)$$

其中 q 为基本电荷, L 为钙钛矿层厚度, γ_{bulk} 为体复合系数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度.

对于空穴传输层/钙钛矿层界面, 已知表面 SRH 复合率在 $p^- \gg n^+$, $n^+ \gg n_i$ 和 $p^- \gg p_i$ 情况下的计算公式为

$$R_{\text{surf}} = \frac{n^+ p^- - n_i^2}{\tau_{\text{surf}}(p^- + p_i) + \tau_{\text{surf}}(n^+ + n_i)} \approx \frac{n^+}{\tau_{\text{surf}}}, \quad (A4)$$

其中 n^+ 为界面处靠近钙钛矿侧的非平衡少数电子浓度, p^- 为界面处靠近传输层侧的非平衡多数空穴浓度, τ_{surf} 为电子的表面复合寿命, τ_{surf} 为空穴的表面复合寿命.

根据玻尔兹曼统计, 少数浓度 n^+ 为

$$n^+ = n_0^h \exp\left(\frac{qV_{ap}}{k_B T}\right) = \frac{n_i^2}{p_0^h} \exp\left(\frac{qV_{ap}}{k_B T}\right), \quad (A5)$$

其中 n_0^h 和 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少数电子浓度和平衡多数空穴浓度. 而改变空穴传输层的掺杂浓度及相对活性层价带的势垒高度, 都会影响 p_0^h .

同理, 在电子传输层/钙钛矿层界面处, 靠近钙钛矿侧的非平衡少数空穴浓度为

$$p^- = p_0^e \exp\left(\frac{qV_{ap}}{k_B T}\right) = \frac{n_i^2}{n_0^e} \exp\left(\frac{qV_{ap}}{k_B T}\right), \quad (A6)$$

其中 n_0^e 和 p_0^e 为电子传输层/钙钛矿层界面处、靠近钙钛矿侧的平衡多数电子浓度和平衡少数空穴浓度.

故空穴传输层/钙钛矿层界面处的表面复合电流和电子传输层/钙钛矿层界面处的表面复合电流分别为

$$J_{\text{surf}} = qL_{\text{surf}}\gamma_{\text{surf}}n^+ = qL_{\text{surf}}\gamma_{\text{surf}}\frac{n_i^2}{p_0^h} \exp\left(\frac{qV_{ap}}{k_B T}\right), \quad (A7)$$

$$J_{\text{surf}} = qL_{\text{surf}}\gamma_{\text{surf}}p^- = qL_{\text{surf}}\gamma_{\text{surf}}\frac{n_i^2}{n_0^e} \exp\left(\frac{qV_{ap}}{k_B T}\right), \quad (A8)$$

其中 L_{surf} 为空穴传输层/钙钛矿层的界面层厚度, L_{surf} 为电子传输层/钙钛矿层的界面层厚度.

假设传输层/钙钛矿层界面的有效厚度为 L_{surf} , $\gamma_{\text{surf}} \approx \gamma_{\text{surf}}$ 及 $n_0^e \approx p_0^h$, 故有

$$J_{\text{surf}} = qL_{\text{surf}}\gamma_{\text{surf}}\frac{n_i^2}{p_0^h} \exp\left(\frac{qV_{ap}}{k_B T}\right). \quad (A9)$$

附录 B

基于理想因子法判断主导非辐射复合机制时, 为了避免寄生电阻的影响, Tvingstedt 和 Deibel^[1] 选用开路电压

V_{oc} 作为光强的函数, 以更为准确地求解理想因子. 同样, 考虑到在开路电压点, 实际钙钛矿太阳能电池内部无电流的情况, 可单独考虑非辐射体复合、非辐射表面复合、串联电阻和并联电阻对该点功率大小的影响, 并与该点处的理想功率值比较. 得到四组功率和一组理想功率后, 即可根据功率的损失比例, 量化以上四种因素对钙钛矿太阳能电池的效率损失.

以第 4 节实验结果分析中的 DR3T 情况为例. 已知等效电路模型拟合得到的开路电压为 $V_{oc} = 1.12 \text{ V}$. 首先令体复合系数 $\gamma_{\text{bulk}} = 0 \text{ s}^{-1}$, 表面复合系数 $\gamma_{\text{surf}} = 0 \text{ s}^{-1}$, 串联电阻 $R_s = 0 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 并联电阻 $R_{\text{sh}} = \text{Inf} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 作出 $J-V$ 曲线如图 B1 中黑色曲线所示. 并计算当 $V = 1.12 \text{ V}$ 时, 该钙钛矿太阳能电池对应的理想功率 $P_{\text{id}} = 18.18 \text{ mW/cm}^2$. 第二步, 令 $\gamma_{\text{bulk}} = 7.17 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $\gamma_{\text{surf}} = 0 \text{ s}^{-1}$, $R_s = 0 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_{\text{sh}} = \text{Inf} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 作 $J-V$ 曲线如图 B1 中红色曲线所示, 并计算当 $V = 1.12 \text{ V}$ 时, 该钙钛矿太阳能电池的对应功率 $P_{\text{bulk}} = 12.36 \text{ mW/cm}^2$. 第三步, 令 $\gamma_{\text{bulk}} = 0 \text{ s}^{-1}$, $U_{\text{surf}} = 1.96 \times 10^{-6} \text{ nm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $R_s = 0 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_{\text{sh}} = \text{Inf} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 作 $J-V$ 曲线如图 B1 中蓝色曲线所示, 并计算当 $V = 1.12 \text{ V}$ 时, 该钙钛矿太阳能电池的对应功率为 $P_{\text{surf}} = 6.93 \text{ mW/cm}^2$. 第四步, 令 $\gamma_{\text{bulk}} = 0 \text{ s}^{-1}$, $U_{\text{surf}} = 0 \text{ nm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $R_s = 4.20 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_{\text{sh}} = \text{Inf} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 作 $J-V$ 曲线如图 B1 中粉色曲线所示, 并计算当 $V = 1.12 \text{ V}$ 时, 该钙钛矿太阳能电池的对应功率为 $P_{R_s} = 6.42 \text{ mW/cm}^2$. 最后, 令 $\gamma_{\text{bulk}} = 0 \text{ s}^{-1}$, $U_{\text{surf}} = 0 \text{ nm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $R_s = 0 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_{\text{sh}} = 1.63 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 作 $J-V$ 曲线如图 B1 中青绿色曲线所示, 并计算当 $V = 1.12 \text{ V}$ 时, 该钙钛矿太阳能电池的对应功率 $P_{R_{\text{sh}}} = 17.41 \text{ mW/cm}^2$. 此时根据以上各功率与理想功率的关系, 分别量化体复合系数、表面复合系数、串联电阻以及并联电阻对效率损失的影响.

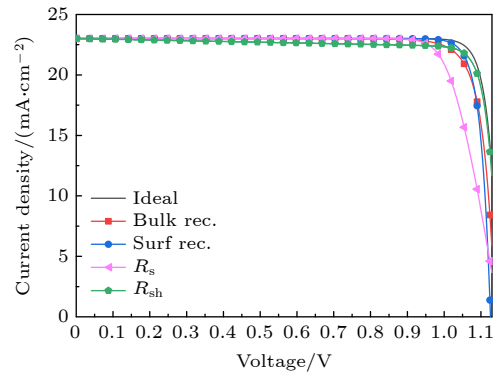


图 B1 量化钙钛矿太阳能电池效率损失的方法示意图
Fig. B1. The method of quantifying efficiency loss of perovskite solar cells.

参考文献

- [1] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [2] NREL *Best Research-Cell Efficiencies* <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> [2020-11-06]

- [3] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B, Snaith H J, Herz L M 2014 *Adv. Mater.* **26** 1584
- [4] Sha W E I, Zhang H, Wang Z S, Zhu H L, Ren X, Lin F, Jen A K Y, Choy W C H 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1701586
- [5] Wetzelaer G A H, Scheepers M, Sempere A M, Momblona C, Ávila J, Bolink H J 2015 *Adv. Mater.* **27** 1837
- [6] Johnston M B, Herz L M 2016 *Acc. Chem. Res.* **49** 146
- [7] Xing G, Mathews N, Lim S S, Yantara N, Liu X, Sabba D, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2014 *Nat. Mater.* **13** 476
- [8] Chen B, Rudd P N, Yang S, Yuan Y, Huang J 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 3842
- [9] Tress W, Marinova N, Inganös O, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Graetzel M 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1400812
- [10] Sherkar T S, Momblona C, Gil-Escrig L, Bolink H J, Koster L J A 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602432
- [11] Tvingstedt K, Deibel C 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502230
- [12] Zarazua I, Han G, Boix P P, Mhaisalkar S, Fabregat-Santiago F, Mora-Seró I, Bisquert J, Garcia-Belmonte G 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 5105
- [13] Pockett A, Eperon G E, Peltola T, Snaith H J, Walker A, Peter L M, Cameron P J 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 3456
- [14] Guerrero A, Garcia-Belmonte G, Mora-Sero I, Bisquert J, Kang Y S, Jacobsson T J, Correa-Baena J, Hagfeldt A 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 8023
- [15] Kiermasch D, Rieder P, Tvingstedt K, Baumann A, Dyakonov V 2016 *Sci. Rep.* **6** 39333
- [16] Kiermasch D, Gil-Escrig L, Baumann A, Bolink H J, Dyakonov V, Tvingstedt K 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 14712
- [17] Wolff C M, Caprioglio P, Stolterfoht M, Neher D 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902762
- [18] van Reenen S, Kemerink M, Snaith H J 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3808
- [19] Ren X, Wang Z, Sha W E I, Choy W C H 2017 *ACS Photonics* **4** 934
- [20] Xiang J, Li Y, Huang F, Zhong D 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 17836
- [21] Herz L M 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1539
- [22] Wang Z S, Ebadi F, Carlsen B, Choy W C H, Tress W 2020 *Small Methods* **4** 2000290
- [23] Sendner M, Nayak P K, Egger D A, Beck S, Müller C, Epding B, Kowalsky W, Kronik L, Snaith H J, Pucci A, Lovrinčić R 2016 *Mater. Horiz.* **3** 613
- [24] Richardson G, O'Kane S E J, Niemann R G, Peltola T A, Foster J M, Cameron P J, Walker A B 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1476
- [25] Yao J, Kirchartz T, Vezie M S, Faist M A, Gong W, He Z, Wu H, Troughton J, Watson T, Bryant D, Nelson J 2015 *Phys. Rev. Appl.* **4** 014020
- [26] Braly I L, DeQuilettes D W, Pazos-Outón L M, Burke S, Ziffer M E, Ginger D S, Hillhouse H W 2018 *Nat. Photonics* **12** 355
- [27] Niu T, Lu J, Munir R, Li J, Barrit D, Zhang X, Hu H, Yang Z, Amassian A, Zhao K, Liu S F 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706576
- [28] Mukherjee S, Proctor C M, Tumbleston J R, Bazan G C, Nguyen T, Ade H 2015 *Adv. Mater.* **27** 1105
- [29] Zheng L L, Chung Y H, Ma Y Z, Zhang L P, Xiao L X, Chen Z J, Wang S F, Qu B, Gong Q H 2014 *Chem. Commun.* **50**
- [30] Tress W 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602358
- [31] Unger E L, Hoke E T, Bailie C D, Nguyen W H, Bowring A R, Heumüller T, Christoforo M G, McGehee M D 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3690
- [32] Calado P, Burkitt D, Yao J, Troughton J, Watson T M, Carnie M J, Telford A M, O'Regan B C, Nelson J, Barnes P R F 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 44005

Loss mechanism analyses of perovskite solar cells with equivalent circuit model*

Xu Ting¹⁾ Wang Zi-Shuai²⁾ Li Xuan-Hua³⁾ Sha Wei E. I.^{1)†}

1) (*State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, College of Information Science & Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

2) (*Department of Electrical and Electronic Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China*)

3) (*State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

(Received 23 November 2020; revised manuscript received 16 December 2020)

Abstract

Perovskite solar cells have been attracting more and more attentions due to their extraordinary performances in the photovoltaic field. In view of the highest certified power conversion efficiency of 25.5% that is much lower than the corresponding Shockley-Queisser limit, understanding and quantifying the main loss factors affecting the power conversion efficiency of perovskite solar cells are urgently needed. At present, the three loss mechanisms generally recognized are optical loss, ohmic loss, and non-radiative recombination loss. Including the trap-assisted bulk recombination and surface recombination, the non-radiative recombination is proved to be the dominant recombination mechanism prohibiting the increase of efficiency. In this work, based on semiconductor physics, the expressions of bulk and surface recombination currents are analytically derived. Then taking the optical loss, series and shunt resistance losses, and bulk and surface recombination losses into considerations, an equivalent circuit model is proposed to describe the current density-voltage characteristics of practical perovskite solar cells. Furthermore, by comparing to the drift-diffusion model, the pre-defined physical parameters of the drift-diffusion model well agree with the fitting parameters retrieved by the equivalent circuit model, which verifies the reliability of the proposed model. For example, the carrier lifetimes in the drift-diffusion model are consistent with the recombination factors in the equivalent circuit model. Moreover, when the circuit model is applied to analyze experimental results, the fitting outcomes show favorable consistency to the physical investigations offered by the experiments. And the relative fitting errors of the above cases are all less than 2%. Through employing the model, the dominant recombination type is clearly identified and split current density-voltage curves characterizing different loss mechanisms are offered, which intuitively reveals the physical principles of efficiency loss. Additionally, through calculating the efficiency loss ratios under the open-circuit voltage condition, quantifying the above-mentioned loss mechanisms becomes simple and compelling. The prediction capability of the model is expected to be enhanced if a series of light intensity dependent current density-voltage curves are fitted simultaneously. Consequently, this model offers a guideline to approach the efficiency limit from a circuit-level perspective. And the model is a comprehensive simulation and analysis tool for understanding the device physics of perovskite solar cells.

Keywords: perovskite solar cell, equivalent circuit model, bulk recombination, surface recombination

PACS: 88.40.H-, 73.50.Pz, 88.40.fc

DOI: [10.7498/aps.70.20201975](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201975)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61975177).

† Corresponding author. E-mail: weisha@zju.edu.cn