



天津中德应用技术大学
Tianjin Sino-German University of Applied Sciences

本科生毕业论文

基于 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 空穴传输层的钙钛矿太阳能电池模拟研究
**Simulation study of Perovskite Solar Cell based on $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$
hole transport materials**

姓 名 许瀚琳
学 院 能源工程学院
专 业 能源与动力工程
指导教师 葛洪
职 称 讲师
完成时间 2023 年 5 月 27 日

天津中德应用技术大学

本科生毕业设计（论文）选题申报表

学 院	能源工程学院	申 报 人	姓 名	葛 洪
专 业	能源与动力工程		技术职务	中 级
题目名称	基于 CuO/Cu ₂ O 空穴传输层的钙钛矿太阳电池模拟研究			
题目类型	应用研究（研究论文）	题目来源	科研课题	
课题来源、背景及意义	<p>课题来源：科研项目。</p> <p>课题背景及意义：提升转换效率、降低度电成本是光伏产业发展的永恒主题。目前，不分技术路线，全球硅基太阳电池效率的实验室最高记录已达到 26.81%，接近 Shockley—Queisser 理论极限效率(29.4%)。未来 5 到 10 年内，单晶硅太阳电池量产将达到 26%左右的效率极限。届时，在不影响其成本优势的前提下，晶硅电池量产技术提升遭遇瓶颈。当前，钙钛矿太阳电池具有成本低、光电转换效率高等优点。经过十多年的快速发展，钙钛矿单结电池效率已超过 25%，基于钙钛矿的多结叠层电池效率已超过 30%，钙钛矿太阳电池被认为是未来颇具应用潜力的光伏技术之一。理论模拟是指导提高太阳电池的转换效率、改善器件性能的一种重要方法。理论模拟基于对实验各物理过程的综合考量，能够为实验结果做出有效预判，进而提供相应的参考与指导，使得科研过程事半功倍。本项目采用 SCAPS-1D 模拟软件，针对 CuO/Cu₂O 空穴传输层的钙钛矿太阳电池进行数值模拟，研究探索影响钙钛矿太阳电池电性能的关键因素，这对于电池的效率提升、实现高效能源转换，具有明显的指导意义。</p>			
任务及要求	<p>任务：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 了解国内外光伏产业发展现状及趋势； 2. 查阅文献资料学习有关钙钛矿太阳电池方面的知识内容，了解钙钛矿太阳电池的常用的制备工艺； 3. 学习使用 SCAPS 软件进行钙钛矿太阳电池建模； 4. 应用 SCAPS 软件针对 CuO/Cu₂O 空穴传输层单结钙钛矿太阳电池建模并进行模拟，分析研究影响钙钛矿太阳电池电性能参数的相关因素； <p>要求：</p> <p>按时完成毕业设计工作任务，撰写并完成毕业论文。</p>			
工作条件	计算机、SCAPS 软件			
知识与能力要求	光伏发电技术、程序设计 C++、大学物理、太阳电池材料与器件、半导体物理、数值计算、高等数学等。			
系（教研室）审查意见： 同意				
负责人(签名)： _____ 年 月 日				



天津中德应用技术大学
Tianjin Sino-German University of Applied Sciences

毕业设计（论文）任务书

题目： 基于 CuO/Cu₂O 空穴传输层的钙钛矿太阳能电池模拟研究

学院： 能源工程学院

专业： 能源与动力工程

学生姓名： 许瀚琳

学号： 19444010112

起止日期： 2022 年 9 月 7 日~2023 年 6 月 4 日

指导教师： 葛洪

任务书下达日期: 2022 年 11 月 29 日

毕业设计（论文）任务书

1. 毕业设计（论文）课题背景及意义

提升转换效率、降低度电成本是光伏产业发展的永恒主题。目前，不分技术路线，全球硅基太阳能电池效率的实验室最高记录已达到 26.81%，接近 Shockley—Queisser 理论极限效率(29.4%)。未来 5 到 10 年内，单晶硅太阳能电池量产将达到 26%左右的效率极限。届时，在不影响其成本优势的前提下，晶硅电池量产技术提升遭遇瓶颈。当前，钙钛矿太阳能电池具有成本低、光电转换效率高等优点。经过十多年的快速发展，钙钛矿单结电池效率已超过 25%，基于钙钛矿的多结叠层电池效率已超过 30%，钙钛矿太阳能电池被认为是未来颇具应用潜力的光伏技术之一。理论模拟是指导提高太阳能电池的转换效率、改善器件性能的一种重要方法。理论模拟基于对实验各物理过程的综合考量，能够为实验结果做出有效预判，进而提供相应的参考与指导，使得科研过程事半功倍。本项目采用 SCAPS-1D 模拟软件，针对 CuO/Cu₂O 空穴传输层的钙钛矿太阳能电池进行数值模拟，研究探索影响钙钛矿太阳能电池电性能的关键因素，这对于电池的效率提升、实现高效能源转换，具有明显的指导意义。

2. 毕业设计（论文）课题任务的内容和要求

任务：

1. 了解国内外光伏产业发展现状及趋势；
2. 查阅文献资料学习有关钙钛矿太阳能电池方面的知识内容，了解钙钛矿太阳能电池的常用的制备工艺；
3. 学习使用 SCAPS 软件进行钙钛矿太阳能电池建模；
4. 应用 SCAPS 软件针对 CuO/Cu₂O 空穴传输层单结钙钛矿太阳能电池建模并进行模拟，分析研究影响钙钛矿太阳能电池电性能参数的相关因素；

要求：

按时完成毕业设计工作任务，撰写并完成毕业论文。

毕业设计（论文）任务书

3. 毕业设计（论文）课题成果（包括毕业设计论文、图表、实物样品等）：

毕业论文一套

4. 推荐参考资料：

- [1]朱世杰.钙钛矿/硅异质结两端叠层太阳能电池中关键功能材料的研究[D].南开大学, 2018.
- [2]肖建敏, 袁吉仁, 王 鹏, 邓新华, 黄海宾, 周 浪.铅基卤化物钙钛矿太阳电池的模拟研究[J].人工晶体学报, 2022,51 (6): 1051-1058.
- [3]施光辉, 刘小娇, 涂晔, 钱福丽, 廖华, 胡志华.几种新型钙钛矿太阳电池的概述 [J].云南师范大学学报(自然科学版), 2015,35 (5): 16-22.
- [4]李清流, 甘永进, 覃斌毅, 莫沛, 蒋曲博.基于 Cu_2O 和 SnO_2 的钙钛矿太阳能电池数值模拟[J].电源技术与设计, 2020,44 (9): 1321-1359.
- [5]徐宗畅.基于 SCAPS 的钙钛矿太阳能电池的数值模拟研究[D].华中科技大学, 2018.
- [6]李春静, 杨瑞霞, 田汉民.钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池的研究进展[R]. 河北工业大学电子信息工程学院:2017.
- [7] Fatma Ezzahra Cherif , Habib Sammouda. Optoelectronic simulation and optimization of tandem and multi-junction perovskite solar cells using concentrating photovoltaic systems[J].Energy Report, 2021, 7:5895-5908.
- [8] Neelima Singh, Alpana Agarwal, Mohit Agarwal. Numerical simulation of highly efficient lead-free all-perovskite tandem solar cell[J]. Energy Report, 2020, 208:399-410.
- [9] Xinhui Luo , Xuesong Lin, Feng Gao , Yang Zhao , Xiaodong Li , Liqing Zhan , Zexiong Qiu , Jin Wang , Cong Chen, Lei Meng, Xiaofeng Gao, Yu Zhang, Zijian Huang , Rundong Fan , Huifen Liu, Yanrun Chen , Xiaoxue Ren, Jiahong Tang , Chun-Hao Chen, Dong Yang , Yongguang Tu , Xiao Liu, Dongxue Liu, Qing Zhao, Jingbi You , Junfeng Fang, Yongzhen Wu , Hongwei Han, Xiaodan Zhang, Dewei Zhao, Fuzhi Huang, Huanping Zhou, Yongbo Yuan , Qi Chen, Zhaokui Wang , Shengzhong (Frank) Liu, Rui Zhu, Jotaro Nakazaki, Yongfang Li & Liyuan Han. Recent progress in perovskite solar cells: from device to commercialization[R]. Science China Press and Springer-Verlag GmbH Germany:2022.

所在专业审查意见：

同意

负责人： 张链

2022 年 12 月 17 日



天津中德应用技术大学

Tianjin Sino-German University of Applied Sciences

本科生毕业设计（论文）开题报告

题目：基于 CuO/Cu₂O 空穴传输层的
钙钛矿太阳能电池模拟研究

学院：能源工程学院

专业：能源与动力工程

学生姓名：许瀚琳

学号：19444010112

起止日期：2022 年 9 月 7 日~2023 年 6 月 4 日

指导教师：葛洪

开题日期:2022 年 12 月 23 日

一、 开题报告内容（课题的目的意义、与本课题有关的国内外研究（应用）情况及发展趋势、课题主要研究内容、参考文献等）

1、课题的目的意义：

提升转换效率、降低度电成本是光伏产业发展的永恒主题。目前，不分技术路线，全球硅基太阳能电池效率的实验室最高记录已达到 26.81%，接近 Shockley—Queisser 理论极限效率(29.4%)。未来 5 到 10 年内，单晶硅太阳能电池量产将达到 26%左右的效率极限。届时，在不影响其成本优势的前提下，晶硅电池量产技术提升遭遇瓶颈。

当前，钙钛矿太阳能电池具有成本低、光电转换效率高等优点。经过十多年的快速发展，钙钛矿单结电池效率已超过 25%，基于钙钛矿的多结叠层电池效率已超过 30%，钙钛矿太阳能电池被认为是未来颇具应用潜力的光伏技术之一。

理论模拟是指导提高太阳电池的转换效率、改善器件性能的一种重要方法。理论模拟基于对实验各物理过程的综合考量，能够为实验结果做出有效预判，进而提供相应的参考与指导，使得科研过程事半功倍。本项目采用 SCAPS-1D 模拟软件，针对 CuO/Cu₂O 空穴传输层的钙钛矿太阳能电池进行数值模拟，研究探索影响钙钛矿太阳能电池电性能的关键因素，这对于电池的效率提升、实现高效能源转换，具有明显的指导意义。

2、国内外研究（应用）情况及发展趋势

钙钛矿太阳能电池:2009 年，Miyasaka 小组在 DSSC 中使用钙钛矿材料作为敏化剂，这是世界上的首例钙钛矿太阳能电池，并获得了 3.8%的光电转换效率。2012 年，Kim 等人把有机的 Spiro-OMeTAD 当做空穴传输层，无需再使用电池液，首次得到了只包含固态物质的钙钛矿太阳能电池，器件效率约为 10%。2013 年，Grätzel 小组开发了一种连续沉积方法即两步法，使器件重复性得到了提升并且获得了 15%的效率。Snaith 等人发明了双源共蒸发的方法，得到了第一块平面钙钛矿电池并获得了 15.4%的器件效率。Jeng 等人利用 PEDOT:PSS 进行空穴传输，利用 C60 和 C70 的衍生物进行电子传输得到了第一块 p-i-n 型倒结构钙钛矿电池，获得了 3.9%的效率。2015 年，韩国化学技术研究所 Seok 小组利用 PbI₂ 与 DMSO 的络合分子同碘化甲脒（FAI）之间实现分子内交换的方法使钙钛矿太阳能电池的效率成功突破了 20%。2016 年，Seok 小组通过引入过量的碘离子来钝化体内缺陷，获得介孔型 n-i-p 结构钙钛矿电池 22.1%的器件效率，随后他们又获得了介孔型 n-i-p 结构钙钛矿电池 22.7%的认证效率。2017 年，中科院物理所的游经碧小组利用溶液法制备的二氧化锡作为电子传输层，获得了平面钙钛矿电池认证的最高器件效率 21.1%^[1]。肖建敏等对 ITO/Cu₂O/CH₃NH₃PbI₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/金属背接触层构成钙钛矿太阳能电池进行模拟得到了最佳性能参数为开路电压 1.010V，短路电流 31.30mA/cm²，填充因子 80.01%，电池转换效率 25.20%^[2]的单结钙钛矿太阳能电池。

不止基于材料的研究取得进展，基于结构的钙钛矿太阳能电池也在研究开发中。例如掺铝 ZnO 透明导电玻璃（AZO）具备钙钛矿太阳能电池中 ITO 电极和 ZnO 电子传输层的

双重性能，也就是说在钙钛矿太阳电池结构中 AZO 中既可作为电极又可充当电子传输层的作用从而研制的新型太阳电池 AZO 基底钙钛矿太阳电池^[3]和基于钙钛矿材料与硅薄膜相结合的新型结构太阳电池：以 p 型掺杂硅基薄膜作为空穴传输层的钙钛矿硅薄膜复合太阳电池，以降低成本；将结构中的背金属电极替换成透明导电玻璃(TCO)，实现电池的双面迎光制成新型双面钙钛矿太阳电池，以提高采光率；将不同带隙吸收材料堆叠的硅基钙钛矿叠层太阳电池，可以增加整体的光谱吸收频段。

空穴传输层:空穴传输层 HTM 在使空穴从电子-空穴对分离开并被运输过程中起到了主要的作用，同时保证了尽可能的减少空穴与电子的再结合现象，对太阳电池性能有重要影响。

在早期，钙钛矿太阳能电池作为含有液体电解质的敏化太阳能电池，I⁻或 Br⁻基氧化还原作为空穴传递剂。由于氧化还原反应和添加剂的破坏，液体型电池的稳定性有着很大的问题。用固态空穴传输材料取代液态电解质使其得到解决，并可以显著地提高电池的性能^[4]。目前，三类 HTMs 被开发用于钙钛矿太阳能电池，包括无机 HTMs，有机分子 HTMs 和聚合物 HTMs。

CuI, CuSCN, NiO 等无机 HTM 具有空穴迁移率高，成本低的优点。Kamat 等人首先使用 CuI 作为钙钛矿太阳能电池中的无机 HTM，使得效率达到 6%。作为极薄的吸收太阳能电池 (ETA) 领域的一种常见的 HTM，CuSCN 也被数个团队引入到钙钛矿太阳能电池中，而且已经实现了高达 12.4% 的光电转换效率。然而，无机 HTM 的溶剂可以部分溶解钙钛矿，这将可能在一定程度上影响电池的稳定性。孙等人在倒置的平面异质结钙钛矿太阳能电池中采用氧化石墨烯，在传统的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT: PSS) 的装置中成功达到了 12.4% 的光电转换效率。NiO 是一种宽能带 p 型半导体，一直被用作光电阴极。NiO 基太阳能电池的制备工艺涵盖了沉积各种材料。低温溅射法在此也得到过应用，陈等人通过这种方法成功地研发出了 NiO_x 层，可以有效地作为电子阻挡致密层，并在其上制备了介孔 NiO 层，通过在 NiO_x 中进行充分的氧掺杂，实现了 11.6% 的光电转换效率 PCE^[4]。李清流等对基于 Cu₂O 空穴传输层和 SnO₂ 电子传输层的钙钛矿太阳电池数值模拟，经参数优化后，J-V 特性为： $V_{cc}=1.11V, J_{sc}=24.23mA/cm^2, FF=86.67%, \eta_{PCE}=23.24%$ ^[5]，对以无机材料作为载流子传输层的新型高效钙钛矿太阳电池的结构设计及工艺制备提供一定的指导意义。

叠层电池:在硅电池顶层叠加宽带隙材料构成叠层电池，可以拓宽电池的光谱响应范围，最大限度地利用太阳能，提高太阳能电池的效率。最简单的叠层电池是从下到上制

备两节电池，称为双结叠层电池。双结叠层电池按电极个数分类主要分为两端和四端叠层电池。四端叠层电池是分别制备带隙较宽的电池作为顶部电池，带隙较窄的电池作为底部电池，机械地堆叠到一起，也叫并联结构。两端叠层电池是以窄带隙底电池为基底，在上直接生长宽带隙顶电池，是一块只有两个电极的完整独立电池，也叫串联结构。还有光谱分裂钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池^[6]，利用一个分光器分离入射太阳光光谱，并分配到每个电池上，从而更高效地管理太阳能。



目前已报道的基于硅基叠层电池的理论极限效率可从 29%提高到 42.5%^[6]，叠层电池顶电池的选择需要满足以下要求：与底层硅电池带隙匹配、光电转化效率高和制造成本低。有机—无机杂化钙钛矿太阳能电池因具有低成本、易制备和优异的光电转化性能等优点而在国际上备受关注。由于钙钛矿和硅具有不同的带隙，为了充分利用太阳光谱，钙钛矿太阳能电池可作为顶电池与硅电池形成叠层太阳能电池，即钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池，结构如图 1 所示。这种钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池既拓宽了电池的光谱响应范围，提高了太阳能电池效率，又降低了制备成本。N-I-P 型和 P-I-N 型钙钛矿/硅叠层电池效率分别超过了 24%和 26%^[7]。目前香港理工大学研发的钙钛矿/单晶硅叠层太阳能电池，不仅在成本上比硅基太阳能低，而且效率可达到 25.5%^[6]。2021 年 Saugata Sarker 团队模拟研究有机钙钛矿串联太阳能器件，其中四端叠层电池最高转换效率达到 33.67%^[8]。同年 Fatma Ezzahra Cherif 对多结钙钛矿太阳能电池的模拟研究中 2 结全钙钛矿电池转换效率达 32%，3 结全钙钛矿电池转换效率达到 33.52%，硅-钙钛矿 3 结电池转换效率达到 34%^[9]，并预估其极限效率分别为 36.57%、38.58%、40%。

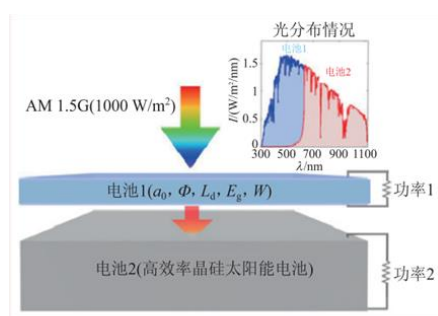
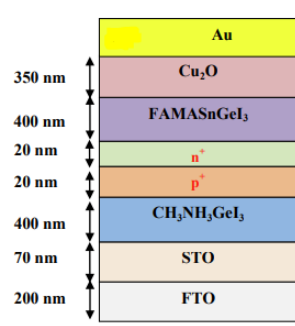


图1 叠层电池结构^[6]，其中 a_0 为吸收系数， Φ 为光致发光效率， L_0 为载流子扩散长度， E_g 为吸收材料的禁带宽度， W 为吸收材料的厚度， I 为太阳能光谱辐照值

Neelima Singh 团队模拟研究采用无 Pb 钙钛矿组成全钙钛矿叠层电池所提出的全钙钛矿串联电池显示了显著的光伏参数，最佳参数为：开路电压(VOC)=1.07V，短路电流密度(JSC)=28.36mA/cm³，填充系数(FF)=84.39%，效率(N)=26.72%^[10]。



2022 年 Xinhui Luo 团队做了钙钛矿太阳电池商业化生产的研究报告，表明钙钛矿型太阳能电池发展迅速，考虑成本后商业化生产的转换效率可以达到 25.7%^[11]。提出对钙

钛矿太阳能电池商业化生产的关键问题，包括器件结构对转换效率的影响、钙钛矿基串联电池连接界面层传输效率问题、大面积模块化生产对各功能层均匀性问题、稳定性问题、应用及产业化选择无毒害材料问题、学术界与产业界的接合问题等，对于以上问题的研究与解决有利于钙钛矿太阳能电池的发展及大规模应用。

3、主要研究内容

(1) 了解国内外钙钛矿太阳能电池的发展现状及前景。

(2) 对光伏发电技术专业相关知识进行学习并掌握，查阅文献资料学习有关钙钛矿太阳能电池方面的知识内容，了解钙钛矿太阳能电池的常用的制备工艺，以获得进行研究工作知识储备。

(3) 对 SCAPS 软件进行学习，学会用其对钙钛矿太阳能电池进行工程建模。

(4) 应用 SCAPS 软件针对 CuO/Cu₂O 空穴传输层单结钙钛矿太阳能电池建模并进行模拟，分析研究影响钙钛矿太阳能电池电性能参数的相关因素。

(5) 整理模拟数据及分析结果，完成论文。

4、参考文献:

- [1]朱世杰.钙钛矿/硅异质结两端叠层太阳能电池中关键功能材料的研究[D].南开大学, 2018.
- [2]肖建敏,袁吉仁,王鹏,邓新华,黄海宾,周浪.铅基卤化物钙钛矿太阳能电池的模拟研究[J].人工晶体学报, 2022,51(6): 1051-1058.
- [3]施光辉,刘小娇,涂晔,钱福丽,廖华,胡志华.几种新型钙钛矿太阳能电池的概述[J].云南师范大学学报(自然科学版), 2015,35(5): 16-22.
- [4]徐宗畅.基于 SCAPS 的钙钛矿太阳能电池的数值模拟研究[D].华中科技大学, 2018.
- [5]李清流,甘永进,覃斌毅,莫沛,蒋曲博.基于 Cu₂O 和 SnO₂ 的钙钛矿太阳能电池数值模拟[J].电源技术与设计, 2020,44(9): 1321-1359.
- [6]李春静,杨瑞霞,田汉民.钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池的研究进展[R].河北工业大学电子信息工程学院:2017.
- [7] 张晓丹. 钙钛矿/硅两端叠层太阳能电池性能提升的研究[R]. 南开大学光电子所:2020
- [8] Saugata Sarker , Md Tohidul Islam , Abrar Rauf , Hasan Al Jame , Md. Rafsun Jani , Sumaiyatul Ahsan , Md. Shafiqul Islam , Sadiq Shahriyar Nishat , Kazi Md. Shorowordi , Saquib Ahmed. A SCAPS simulation investigation of non-toxic MAgel3-on-Si tandem solar device utilizing monolithically integrated (2-T) and mechanically stacked (4-T) configurations[J]. Solar Energy, 2021, 225:471-485.
- [9] Fatma Ezzahra Cherif , Habib Sammouda. Optoelectronic simulation and optimization of tandem and multi-junction perovskite solar cells using concentrating photovoltaic systems[J].Energy Report, 2021, 7:5895-5908.
- [10] Neelima Singh, Alpana Agarwal, Mohit Agarwal. Numerical simulation of highly efficient lead-free all-perovskite tandem solar cell[J]. Energy Report, 2020, 208:399-410.
- [11] Xinhui Luo , Xuesong Lin, Feng Gao , Yang Zhao , Xiaodong Li , Liqing Zhan , Zexiong

Qiu , Jin Wang , Cong Chen, Lei Meng, Xiaofeng Gao, Yu Zhang, Zijian Huang , Rundong Fan , Huifen Liu, Yanrun Chen , Xiaoxue Ren, Jiahong Tang , Chun-Hao Chen, Dong Yang , Yongguang Tu , Xiao Liu, Dongxue Liu, Qing Zhao, Jingbi You , Junfeng Fang, Yongzhen Wu , Hongwei Han, Xiaodan Zhang, Dewei Zhao, Fuzhi Huang, Huanping Zhou, Yongbo Yuan , Qi Chen, Zhaokui Wang , Shengzhong (Frank) Liu, Rui Zhu, Jotaro Nakazaki, Yongfang Li & Liyuan Han. Recent progress in perovskite solar cells: from device to commercialization[R]. Science China Press and Springer-Verlag GmbH Germany:2022.

二、进度及预期结果

起止日期	主要内容	预期结果
2022. 9. 7 ~2022.12.23	第一阶段：毕业论文开题 1、了解国内外光伏产业发展现状及趋势； 2、查阅文献资料学习有关钙钛矿太阳能电池方面的知识内容，了解钙钛矿太阳能电池的常用的制备工艺；	1、 完成开题报告
2022. 12. 2 3~2023.3.22	第二阶段：毕业论文研究工作 3、学习使用 SCAPS 软件进行钙钛矿太阳能电池建模； 4、应用 SCAPS 软件针对 CuO/Cu ₂ O 空穴传输层单结钙钛矿太阳能电池建模并进行模拟，分析研究影响钙钛矿太阳能电池电性能参数的相关因素；	2、 完成论文中期
2023.3.22~ 2023. 6. 4	第三阶段：毕业论文的撰写、修改、提交 5、完成毕业设计工作任务及毕业论文撰写、修改、提交	3、 完成毕业论文
完成课题的 现有条件	工作条件： 计算机、SCAPS 软件 知识与能力要求： 光伏发电技术、程序设计 C++、大学物理、太阳能电池材料与器件、半导体物理、数值计算及数据分析、高等数学等。	
指导教师 意见	指导教师： _____ 年 ____ 月 ____ 日	
开题答辩 小组意见	组 长： _____ 年 ____ 月 ____ 日	

天津中德应用技术大学

本科生毕业设计（论文）的声明

本人郑重声明：所提交的毕业设计（论文），是本人在指导教师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本毕业设计（论文）的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或没有公开发表的作品内容。对本设计（论文）所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本毕业设计（论文）原创性声明的法律责任由本人承担。

毕业设计（论文）作者签名：许瀚琳

年 月 日

本人声明：该毕业设计（论文）是本人指导学生完成的研究成果，已经审阅过设计（论文）的全部内容，并能够保证题目、关键词、摘要部分中英文内容的一致性和准确性。

毕业设计（论文）指导教师签名：

年 月 日

摘 要

钙钛矿太阳能电池相较传统硅基太阳能电池不仅具有生产成本低、光吸收能力强、弱光条件下光电转换效率高等优点，而且可以制成柔性电池、与传统硅基电池堆叠结合制成叠层电池，具有更广泛的应用场景以及更高的太阳能电池转换效率。十多年来，钙钛矿太阳能电池快速发展，使单结钙钛矿太阳能电池的转换效率超过了 25%，基于钙钛矿的多结叠层电池转换效率超过 30%，如此使之成为颇具应用潜力的光伏技术之一。

钙钛矿太阳能电池中空穴传输层的电荷迁移率对太阳能电池的整体性能有着重要影响，本文以 Cu_2O 作为空穴传输材料，通过 SCAPS-1D 模拟软件研究 N-I-P 结构、P-I-N 结构，钙钛矿吸收层厚度， Cu_2O 空穴传输层厚度、总缺陷密度，温度， Cu_2O 空穴传输层中 CuO 所占比例对单结平面钙钛矿太阳能电池电性能的影响。

研究发现 CuO 、 Cu_2O 作为空穴传输材料时，N-I-P 结构平面钙钛矿太阳能电池效率优于 P-I-N 结构平面钙钛矿太阳能电池；钙钛矿吸收层厚度存在最佳值； Cu_2O 空穴传输层厚度较薄时 N-I-P 结构平面钙钛矿太阳能电池光电转换效率更高；空穴传输层的缺陷密度低于一定值时对钙钛矿太阳能电池性能几乎没有影响，高于一定值时钙钛矿太阳能电池性能大幅下降；温度升高时钙钛矿太阳能电池效率下降；随着 Cu_2O 氧化为 CuO 会使钙钛矿太阳能电池转换效率降低，为了保证钙钛矿太阳能电池的电性能，采用 Cu_2O 作为空穴传输层的 N-I-P 型平面钙钛矿太阳能电池应尽量避免 Cu_2O 空穴传输层的氧化。

关键词：钙钛矿太阳能电池； Cu_2O 空穴传输层；SCAPS-1D；

ABSTRACT

Compared with traditional silicon-based solar cells, perovskite solar cells not only have the advantages of low production cost, high light absorption capacity and high photoelectric conversion efficiency under low light conditions, but also can be made into flexible cells and stacked with traditional silicon-based solar cells to make stacked cells, which can be used in a wider range of applications and improve the conversion efficiency of solar cells. Over the past decade, the rapid development of perovskite solar cells has enabled single-junction perovskite solar cells to achieve conversion efficiencies of more than 25% and perovskite-based multi-junction stacked cells to achieve conversion efficiencies of more than 30%, making it one of the photovoltaic technologies with considerable application potential.

The charge mobility of the hole transport layer in perovskite solar cells has an important impact on the overall performance of solar cells. In this paper, Cu_2O are used as hole transport materials, and the N-I-P structure, P-I-N structure, perovskite absorber layer thickness, Cu_2O hole transport layer thickness, total defect density, temperature, and the effect of CuO proportion in the Cu_2O hole transport layer on the performance of single-junction planar solar cells are studied by SCAPS-1D simulation software. The effect of temperature on the performance of single-junction planar perovskite solar cells.

It is found that the efficiency of N-I-P structure planar perovskite solar cells is better than that of P-I-N structure planar perovskite solar cells; the thickness of the perovskite absorber layer has optimal value; the photoelectric conversion efficiency of N-I-P structure planar perovskite solar cells is thickness when the thickness of Cu_2O hole transport layer is thinner; The defect density of hole transport layer has almost no effect on the performance of perovskite solar cell below a certain value, and the performance of perovskite solar cell decreases significantly above a certain value; the efficiency of perovskite solar cell decreases when the temperature increases; With the oxidation of Cu_2O to CuO will reduce the conversion efficiency of perovskite solar cells, in order to ensure the electrical performance of perovskite solar cells, N-I-P planar perovskite solar cells using Cu_2O as the hole transport layer should try to avoid the oxidation of the Cu_2O hole transport layer.

KEY WORDS: Perovskite solar cell; Cu_2O Hole transport layers; SCAPS-1D;

目 录

第一章	绪论	1
1.1	课题项目背景及意义	1
1.2	研究发展现状	2
1.2.1	钙钛矿太阳能电池研究发展现状	2
1.2.2	钙钛矿太阳能电池空穴传输材料研究发展现状	3
1.3	本文研究内容及章节安排	4
第二章	钙钛矿太阳能电池结构及模拟原理介绍	6
2.1	钙钛矿太阳能电池结构、原理介绍	6
2.2	钙钛矿太阳能电池数值模拟原理介绍	7
第三章	SCAPS 模拟钙钛矿太阳能电池结构及材料选择	12
3.1	吸收层钙钛矿的选择	12
3.2	透明导电基底的选择	13
3.3	电子传输层材料的选择	13
3.4	空穴传输层材料的选择	14
第四章	基于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 空穴传输层钙钛矿太阳能电池的模拟	16
4.1	基于 Cu_2O 空穴传输层的钙钛矿太阳能电池模拟模型	16
4.2	N-I-P 型与 P-I-N 型平面钙钛矿太阳能电池模拟研究	17
4.3	基于 Cu_2O 空穴传输层的 N-I-P 型平面钙钛矿电池优化模拟	19
4.3.1	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收层厚度对钙钛矿电池电性能的影响	20
4.3.2	Cu_2O 层厚度对钙钛矿电池电性能的影响	22
4.3.3	Cu_2O 空穴传输层缺陷态密度对钙钛矿电池电性能的影响	24
4.3.4	工作温度对 N-I-P 型平面钙钛矿电池的影响	26
4.4	基于 Cu_2O 、 CuO 堆叠的空穴传输层的模拟研究	28
第五章	结论与展望	31
5.1	结论	31
5.2	展望	31
	参考文献	33
	致谢	34

第一章 绪论

1.1 课题项目背景、意义

能源供求水平的稳定提高是国家社会发展的重要支撑，但是传统化石能源储量有限且大量使用会引起诸如酸雨、温室效应、大气颗粒物增升等环境污染问题。因此，为了人类社会的可持续发展，大力研发可再生能源应用技术成为能源发展的重中之重。以可再生能源部分替代传统化石能源，调整能源结构，逐步增大可再生能源比例，完成能源转型，促进低污染、低排放的产业体系，达成人与自然和谐共生的可持续发展是人类生存的最理性需要。

从能量来源分析，太阳能的吸收利用具有极高的发展前景与发展意义。而如今最通用的高品质供能能源是电能，大部分能量都是转化成电能进行应用、传输、储存。因此，太阳能光伏发电在未来应该是最受重视的可再生清洁能源之一。关于光伏发电技术的研究早在 19 世纪便已开始，发展到如今可以大概分为三个阶段：

第一阶段：晶硅太阳能电池。包括多晶硅太阳能电池和单晶硅太阳能电池两大类，目前技术最为成熟，已经实现商业化。但是制备工艺相对复杂，而且生产制造过程能耗高、会造成环境污染。

第二阶段：薄膜太阳能电池。包括多晶硅薄膜太阳能电池、非硅基薄膜太阳能电池、铜铟镓硒和砷化镓薄膜太阳能电池等。薄膜太阳能电池相较晶硅太阳能电池能够放宽对缺陷密度的要求，在弱光条件下即可工作而且因温度提高造成的转换效率衰减更小。但是，薄膜太阳能电池的生产需要稀缺元素、生产成本低。

第三阶段：新型太阳能电池。为了追求成本低廉、环境污染小、原材料丰富、易于制备的太阳能电池而研发的新型太阳能电池中，染料敏化太阳能电池、钙钛矿太阳能电池、有机太阳能电池表现较为突出。

新型太阳能电池中，钙钛矿太阳能电池因有机-无机卤化物钙钛矿具有良好的吸光系数，较长的电荷扩散长度，可调控的带隙、可溶液加工及可制备柔性、透明及叠层电池等优点备受关注。从 2009 年首次制备钙钛矿太阳能电池得到 3.8%^[1]的转换效率到 25.2%^[2]光电转换效率的单结钙钛矿太阳能电池、31.3%光电转换效率的钙钛矿-硅叠层电池、34%^[3]光电转换效率的多结叠层电池，十多年来其效率的快速提升彰显了钙钛矿太阳能电池的发展潜力，我们不妨猜测钙钛矿太阳能电池可能成为未来太阳能电池领域发展的主流。

钙钛矿太阳能电池的基本结构包括透明导电基底、载流子传输层、钙钛矿吸收层、金属背电极。钙钛矿吸收层吸收光子产生空穴-电子对，然后空穴-电子对分离为自由载流子即自由电子和自由空穴，自由电子和自由空穴分别经电子传输层和空穴传输层到达正负电

极,形成光生电压,最后自由载流子经外电路形成电流对外做功,完成整个光电转换过程。其中,载流子传输材料的选择是提升钙钛矿太阳能电池光电转换效率的关键之一。

太阳能电池理论模拟可以基于实验各物理过程的综合考量,对实验结果做出有效预判,进而对实验提供相应的参考与指导,改善器件性能并提高太阳能电池转换效率,使得科研过程事半功倍。本项目采用 SCAPS-1D 模拟软件,针对 CuO/Cu₂O 空穴传输层的钙钛矿太阳能电池进行数值模拟,研究探索影响钙钛矿太阳能电池电性能的关键因素,这对于电池的效率提升、实现高效能源转换,具有明显的指导意义。

1.2 研究发展现状

1.2.1 钙钛矿太阳能电池研究发展现状

2009 年, Miyasaka 小组在 DSSC 中使用钙钛矿材料作为敏化剂,这是世界上的首例钙钛矿太阳能电池,并获得了 3.8% 的光电转换效率。2012 年, Kim 等人把有机的 Spiro-OMeTAD 当做空穴传输层,无需再使用电池液,首次得到了只包含固态物质的钙钛矿太阳能电池,器件效率约为 10%。2013 年, Grätzel 小组开发了一种连续沉积方法即两步法,使器件重复性得到了提升并且获得了 15% 的效率。Snath 等人发明了双源共蒸发的方法,得到了第一块平面钙钛矿电池并获得了 15.4% 的器件效率。Jeng 等人利用 PEDOT: PSS 进行空穴传输,利用 C60 和 C70 的衍生物进行电子传输得到了第一块 P-I-N 型倒结构钙钛矿电池,获得了 3.9% 的效率。2015 年,韩国化学技术研究所 Seok 小组利用 PbI₂ 与 DMSO 的络合分子同碘化甲脒 (FAI) 之间实现分子内交换的方法使钙钛矿太阳能电池的效率成功突破了 20%。2016 年, Seok 小组通过引入过量的碘离子来钝化体内缺陷,获得介孔型 N-I-P 结构钙钛矿电池 22.1% 的器件效率,随后他们又获得了介孔型 N-I-P 结构钙钛矿电池 22.7% 的认证效率。2017 年,中科院物理所的游经碧小组利用溶液法制备的二氧化锡作为电子传输层,获得了平面钙钛矿电池认证的最高器件效率 21.1%^[1]。肖建敏等对 ITO/Cu₂O/CH₃NH₃PbI₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/金属背接触层构成钙钛矿太阳能电池进行模拟得到了最佳性能参数为开路电压 1.010V,短路电流 31.30mA/cm²,填充因子 80.01%,电池转换效率 25.20%^[2]的单结钙钛矿太阳能电池。

不止基于材料的研究取得进展,基于结构的钙钛矿太阳能电池也在研究开发中。例如掺铝 ZnO 透明导电玻璃 (AZO) 具备钙钛矿太阳能电池中 ITO 电极和 ZnO 电子传输层的双重性能,也就是说在钙钛矿太阳能电池结构中 AZO 中既可作为电极又可充当电子传输层的作用,从而研制的新型 AZO 基底钙钛矿太阳能电池^[4]和基于钙钛矿材料与硅薄膜相结合的新型结构太阳能电池即以 p 型掺杂硅基薄膜作为空穴传输层的钙钛矿硅薄膜复合太阳能电池;将结构中的背金属电极替换成透明导电玻璃(TCO),实现电池的双面迎光制成新型双面钙钛矿太阳能电池;将不同带隙吸收材料堆叠的硅基钙钛矿叠层太阳能电池以及采用分光器的

光谱分裂钙钛矿/晶硅叠层太阳电池^[5]；调整钙钛矿吸收材料的带隙，堆叠成的全钙钛矿多结叠层太阳电池。

目前，已报道的 N-I-P 型和 P-I-N 型钙钛矿/硅叠层电池效率分别超过了 34%^[3]和 26%^[6]，而基于硅基叠层电池的理论极限效率可从 29%提高到 42.5%^[5]。目前香港理工大学研发的钙钛矿/单晶硅叠层太阳电池，效率可达到 25.5%^[5]。2021 年 Saugata Sarker 团队模拟研究有机钙钛矿串联太阳能器件，其中四端叠层电池最高转换效率达到 33.67%^[7]。同年 Fatma Ezzahra Cherif 对多结钙钛矿太阳电池的模拟研究中双结全钙钛矿电池转换效率达 32%，三结全钙钛矿电池转换效率达到 33.52%，硅-钙钛矿三结电池转换效率达到 34%^[3]，并预估其极限效率分别为 36.57%、38.58%、40%。Neelima Singh 团队模拟研究采用无 Pb 钙钛矿组成全钙钛矿叠层电池所提出的全钙钛矿串联电池显示了显著的光伏参数，最佳参数为：开路电压(V_{oc})=1.07V，短路电流密度(J_{sc})=28.36mA/cm³，填充系数(FF)=84.39%，效率(η)=26.72%^[8]。2022 年 Xinhui Luo 团队做了钙钛矿太阳电池商业化生产的研究报告，表明钙钛矿型太阳电池发展迅速，考虑成本后商业化生产的转换效率可以达到 25.7%^[9]。该报告提出对钙钛矿太阳电池商业化生产的关键问题，包括器件结构对转换效率的影响、钙钛矿基串联电池连接界面层传输效率问题、大面积模块化生产对各功能层均匀性问题、稳定性问题、应用及产业化选择无毒害材料问题、学术界与产业界的接合问题等，并阐明对于以上问题的研究与解决将有利于钙钛矿太阳电池的发展及大规模应用。

1.2.2 钙钛矿太阳电池空穴传输材料研究发展现状

空穴传输材料 HTM 在空穴从电子-空穴对分离开并被运输过程中起到了阻挡自由电子、传输自由空穴的作用，同时保证了尽可能的减少空穴与电子的再结合现象，对太阳电池性能有重要影响。

在早期，钙钛矿太阳电池作为含有液体电解质的敏化太阳电池，I 或 Br 基氧化还原作为空穴传递剂。由于氧化还原反应和添加剂的破坏，液体型电池的稳定性有着很大的问题。而用固态空穴传输材料取代液态电解质可以使其得到解决，并可以显著地提高电池的电能^[10]。

目前，三类固态 HTMs 被开发用于钙钛矿太阳电池的空穴传输层，包括无机 HTMs，有机分子 HTMs 和聚合物 HTMs。有机分子 HTM 最常用的是 spiro-MeOTAD，2015 年 Ahn 等以 spiro-MeOTAD 作为空穴传输材料制备钙钛矿太阳电池，最高得到了 18.3%的效率。聚合物 HTMs 有 PTAA、P3HT、PFO、TFB、PFB、PTPP3T、PEDOT:PSS 等，其中 PEDOT:PSS 以良好的机械柔韧性、良好的加工性、高热稳定性、足够的光学透过率及合适的能级成为最受欢迎的聚合物空穴传输材料。孙等人在倒置的平面异质结钙钛矿太阳电池中采用氧化石墨烯，在采用 PEDOT:PSS 的钙钛矿太阳电池中成功达到了 12.4%的光电转换效率。Yip 等采用多巴胺自由基修饰的 PEDOT:PSS 作为空穴传输层，增强了钙

钛矿薄膜的结晶度、抑制了电荷载流子的复合、提高了空穴提取能力，使光电转换效率达到 18.5%。不过，有机 HTMs 制备方法复杂、制备成本较高、稳定性不如无机 HTMs，在商业化生产上具备较大困难。

CuI、CuSCN、NiO、CuO、Cu₂O 等无机 HTM 具有空穴迁移率高、制造成本低、稳定性高的优点，被广泛用作钙钛矿太阳电池的空穴传输材料。Kamat 团队首先使用 CuI 作为钙钛矿太阳电池中的无机 HTM，使得效率达到 6%。作为极薄的吸收太阳电池 (ETA) 领域的一种常见的 HTM，CuSCN 也被数个团队引入到钙钛矿太阳电池中，而且已经实现了高达 12.4% 的光电转换效率。然而，无机 HTM 的溶剂可以部分溶解钙钛矿，这将可能在一定程度上影响电池的稳定性。NiO 是一种宽能带 p 型半导体，一直被用作光电阴极。NiO 基太阳电池的制备工艺涵盖了沉积各种材料。低温溅射法在此也得到过应用，陈等人通过这种方法成功地研发出了 NiO_x 层，可以有效的作为电子阻挡致密层，并在其上制备了介孔 NiO 层，通过在 NiO_x 中进行充分的氧掺杂，实现了 11.6% 的光电转换效率 PCE^[10]。李清流等对基于 Cu₂O 空穴传输层和 SnO₂ 电子传输层的钙钛矿太阳电池数值模拟，经参数优化后，I-V 特性为：V_{oc}=1.11V, J_{sc}=24.23mA/cm², FF=86.67%, η_{PCE}=23.24%^[11]，对以无机材料作为载流子传输层的新型高效钙钛矿太阳电池的结构设计及工艺制备提供一定的指导意义。

1.3 本文研究内容及章节安排

本文通过 SCAPS 太阳电池模拟软件模拟研究以 CuO/Cu₂O 作为空穴传输层的单结平面钙钛矿太阳电池性能，即短路电流密度 J_{sc}、开路电压 V_{oc}、填充因子 FF、转换效率 η (eta)、外量子效率 QE、光谱响应 SR 等。

其中单结钙钛矿太阳电池假设为全部采用低温制备工艺制取的平面结构单结钙钛矿电池，主要结构为玻璃/FTO/致密 TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/致密 Cu₂O/Au，空穴传输材料制备过程中 Cu₂O 容易部分氧化为 CuO，不过 CuO 也可以作为空穴传输层的材料。全部采用低温制备工艺的假设是因为以低温工艺制备可以应用于柔性透明材料以扩大应用市场，而且低温制备成本较低、钙钛矿吸收层低温制备不易分解。采用平面结构，一方面因为制备简单、成本低，另一方面便于制备致密的载流子传输层，防止空气中水分、氧气渗入使钙钛矿过快分解，影响使用寿命。

研究方法为控制变量法、线性插值法、对数插值法，在确保其他参数不变的条件下改变一个参数，包括改变钙钛矿吸收层厚度、空穴传输层厚度、分别以 CuO/Cu₂O 作为空穴传输层以及 CuO/Cu₂O 堆叠作为空穴传输层、改变空穴传输层的缺陷密度、改变温度等变量研究 CuO/Cu₂O 空穴传输层对钙钛矿太阳电池的影响。

全文共分为五个章节，每章内容安排简介如下：

第一章：绪论。介绍课题项目的背景、意义，介绍钙钛矿太阳能电池及空穴传输材料的研究发展现状。

第二章：钙钛矿太阳能电池结构及模拟研究原理介绍。简要介绍钙钛矿太阳能电池结构、工作原理，SCAPS 模拟软件的简介及模拟原理。

第三章：SCAPS 模拟研究钙钛矿太阳能电池结构及材料选择。介绍本文模拟钙钛矿太阳能电池结构各层所采用的材料性质及模拟参数。

第四章：基于 CuO、Cu₂O 空穴传输层钙钛矿太阳能电池的数值模拟。根据各结构层参数使用 SCAPS 软件进行模拟分析。包括针对钙钛矿太阳能电池结构、吸收层厚度、空穴传输层厚度、空穴传输层缺陷态密度、工作温度等变量的模拟。

第五章：结论与展望。总结本文的研究内容及模拟工作，提出对未来研究发展的展望。

第二章 钙钛矿太阳能电池结构及模拟研究原理介绍

2.1 钙钛矿太阳能电池结构、原理介绍

钙钛矿的晶体结构为 ABX_3 ，其中 A 代表有机、无机阳离子： $CH_3NH_3^+(MA)$ 、 $CH(NH_2)_2^+(FA)$ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等；B 代表无机阳离子： Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等；X 代表卤素离子： I^- 、 Br^- 、 Cl^- 等。钙钛矿材料在钙钛矿太阳能电池中起到吸收太阳光产生激子、传输激子及载流子的作用， $CH_3NH_3PbI_3$ 是最常用的三维有机-无机钙钛矿材料，可以通过替换以及杂化 X 离子改变带隙，调节不同波长太阳光的吸收能力；通过替换以及杂化 A 离子改变结晶大小及堆叠结构，提升稳定性及载流子传输速率。

钙钛矿太阳能电池基本结构主要有透明导电玻璃、n 型电子传输层、钙钛矿吸收层、p 型空穴传输层、金属电极，基于上述基本材料结构可以组成的钙钛矿太阳能电池类型有：介孔型、平面型、P-I-N 型、N-I-P 型、无空穴传输层型、单结型、多结型、钙钛矿-硅叠层电池等。钙钛矿的自由空穴提取易于自由电子的提取，采用介孔结构基底的电子传输层可以提高自由电子的提取效率，因此根据钙钛矿太阳能电池可以分为介孔型与平面型（如图 2-1），而去除空穴传输层也可以保证一定的转换效率，即无空穴传输层钙钛矿电池。

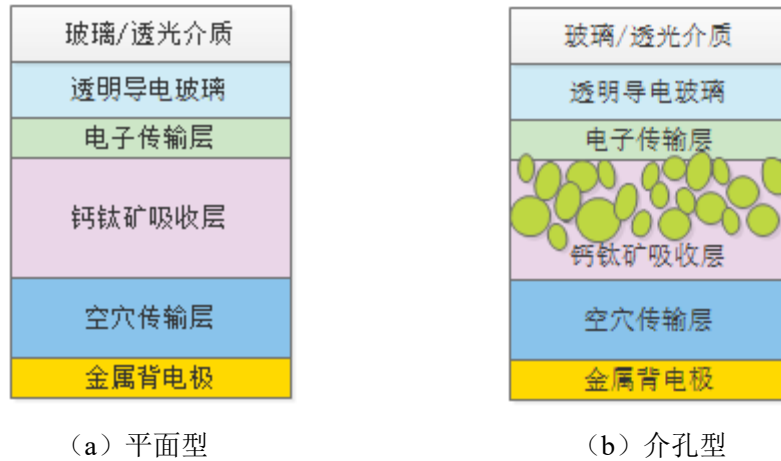


图 2-1 钙钛矿太阳能电池基本结构

钙钛矿材料带隙可调，而不同带隙的吸收材料对不同波长的太阳光吸收效率不同，通常宽带隙材料吸收短波能力强，窄带隙材料吸收长波能力强，在一个太阳电池上用不同带隙的吸收材料可以提高太阳电池总体的转换效率，此种太阳电池称为叠层电池，通常以宽带隙的钙钛矿太阳电池作为吸收短波的顶电池，以硅基太阳电池或窄带隙的钙钛矿太阳

电池作为底电池组成双结钙钛矿太阳电池。更甚于此，采用三种、四种不同带隙钙钛矿太阳电池堆叠可以组成三结、四结钙钛矿太阳电池，使理论转换效率大大提高。

透明导电玻璃 FTO、ITO 等作为电极，与载流子传输层（电子传输层或空穴传输层）形成欧姆接触，收集传输层传输的电子或空穴形成电流及电压。

电子传输层起到传输电子并阻挡空穴的作用，电子传输材料 ETMs 通常是具有较高光谱吸收系数、较小的激子束缚能、较大的介电常数的半导体材料，包括 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 C_{60} 和 C_{70} 、 PC_{61}BM 等。

钙钛矿材料光吸收强、扩散长度长、双极性电荷传输及载流子迁移率高，作为直接带隙半导体，钙钛矿吸收层仅需 300-500nm 厚即可充分吸收入射光子。钙钛矿材料吸收能量 ($h\nu$) 大于钙钛矿带隙 (E_g) 的光子产生空穴-电子对 (激子)，由于钙钛矿材料激子束缚能很小，激子在室温下即可分离为自由载流子 (自由电子、自由空穴)。分离后的自由载流子在钙钛矿材料中传输，传输到钙钛矿吸收层与载流子传输层的界面，通过载流子传输层传输给电极 (原理图见图 2-2)。钙钛矿吸收层过薄则对有效波长的光吸收不完全，过厚则会增加载流子复合的概率、降低载流子传输率。

空穴传输层起到传输空穴并阻挡电子的作用，在 1.2.2 章节已做介绍。

钙钛矿太阳电池的背电极常用的有 Ag、Au、Al、C 等，背电极可以不透光，与载流子传输层形成欧姆接触，收集传输层传输的空穴或电子形成电流电压。金属背电极有一定的反射率，可以反射部分太阳光，加强钙钛矿的吸收。

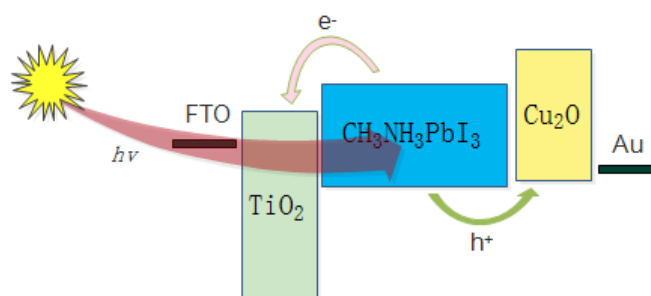


图 2-2 钙钛矿太阳电池基本原理图

2.2 钙钛矿太阳电池数值模拟原理介绍

本文采用 SCAPS 软件进行钙钛矿太阳电池数值模拟，SCAPS 是比利时根特大学电子与信息系统 (ELIS) 开发的一维太阳电池模拟程序。SCAPS 最初是为 CuInSe_2 和 CdTe 系列的太阳电池结构而开发的。然而，在经过了开发人员的不断改进优化及扩展，已经改进

提高了它的模拟能力，因此它也适用于晶体太阳能电池（Si 和 GaAs 系列）和非晶电池（a-Si、微晶 Si 以及钙钛矿太阳能电池等）。

该程序可以设置多达 7 层半导体层，几乎所有参数都可以进行赋值（层厚，温度，偏置电压， E_g ， χ ， ϵ ， N_C ， N_V ， μ_n ， μ_p ， N_A ， N_D ， v_{thn} ， v_{thp} ，带内隧道效应，所有缺陷 N_t 等），缺陷类型的能量分布、电荷类型、光学性质、缺陷之间的亚稳转变可以进行选择设置，入射光的方向和光谱可以进行选择与编辑文件导入，对于层与层之间的接触面也可以进行缺陷设置，并且支持批量计算、接受脚本控制。设置好参数后，可以对能带变化、I-V、C-V、C-f、QE (λ) 进行仿真计算。

SCAPS 软件的初始界面如下：

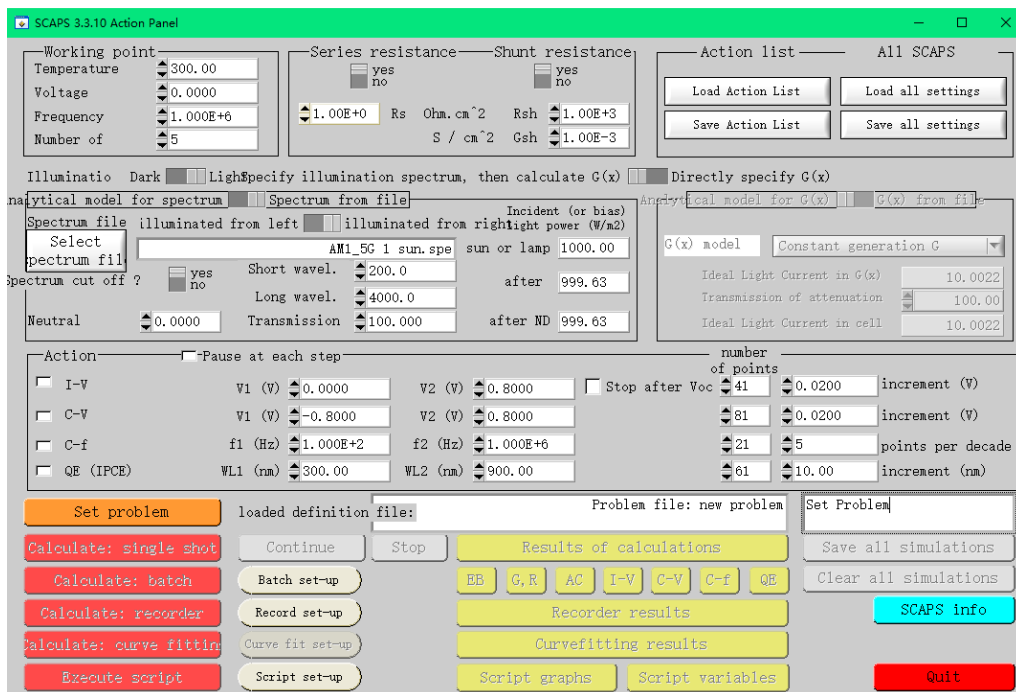


图 2-3 SCAPS 主面板：外部条件设置

在 SCAPS 软件的外部条件面板上可以设置模拟工作温度、外部偏置电压、频率、迭代步数、串联电阻、并联电阻、光照条件、仿真模拟类型等。点开“Set problem”按钮，进入问题设置面板（图 2-4），在此面板上可以添加、设置层名称及参数、缺陷（图 2-5、2-6），可以设置前后电极接触面的电子空穴捕获率、金属功函数、能级势垒等，可以设置接触界面（Interfaces）的载流子复合率、缺陷等（图 2-7），问题设置面板中可以设置入射光方向、参考点方向等，需要将太阳能电池设置成 P-I-N 结构以确保仿真模拟的计算结果准确。

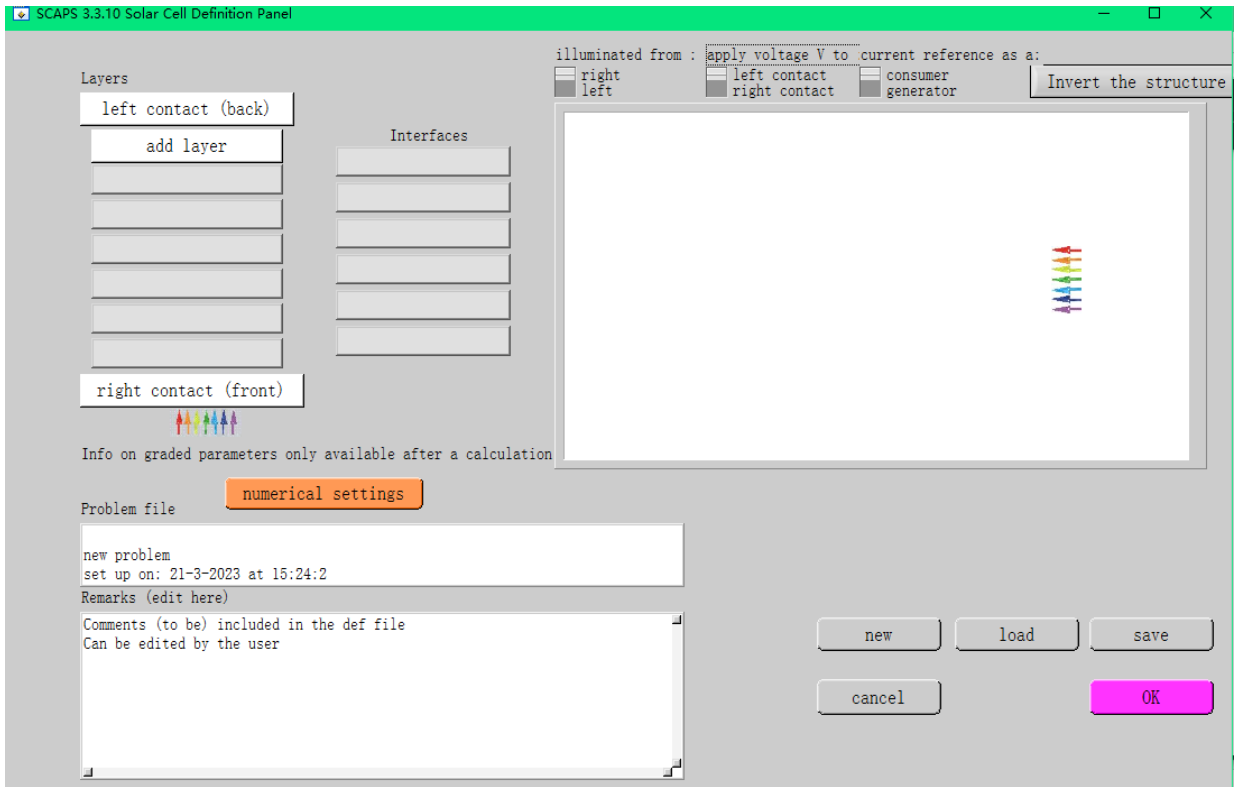


图 2-4 问题设置面板

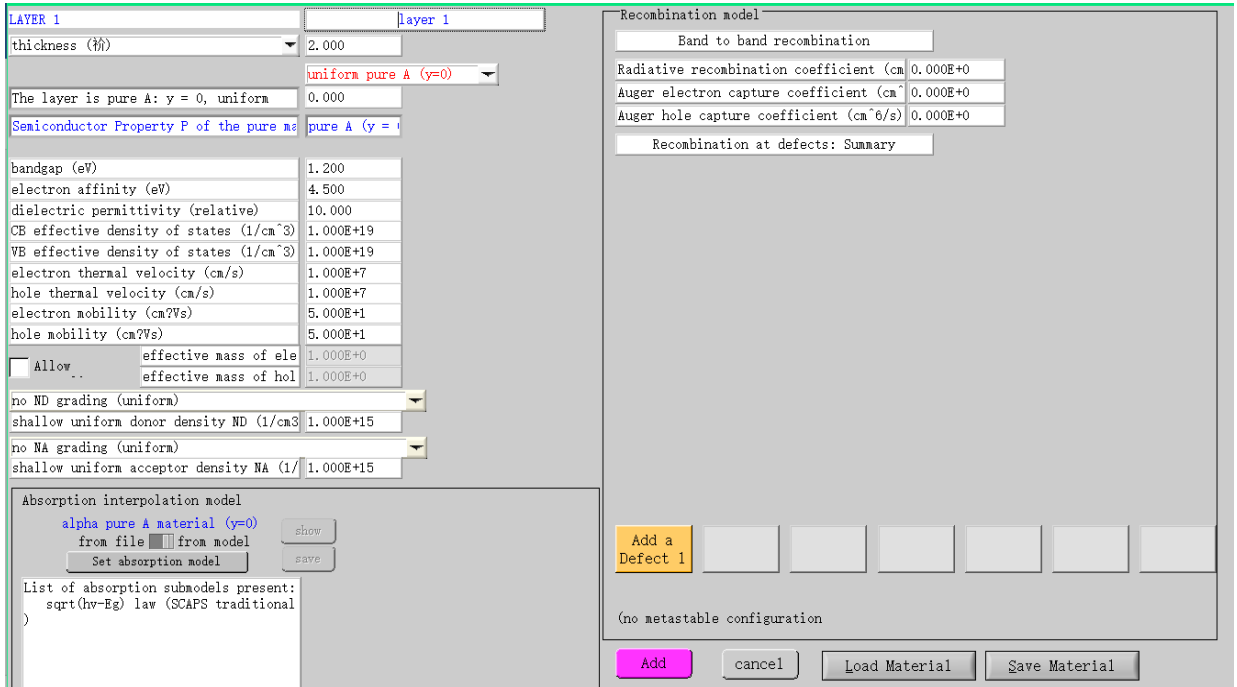


图 2-5 层参数面板

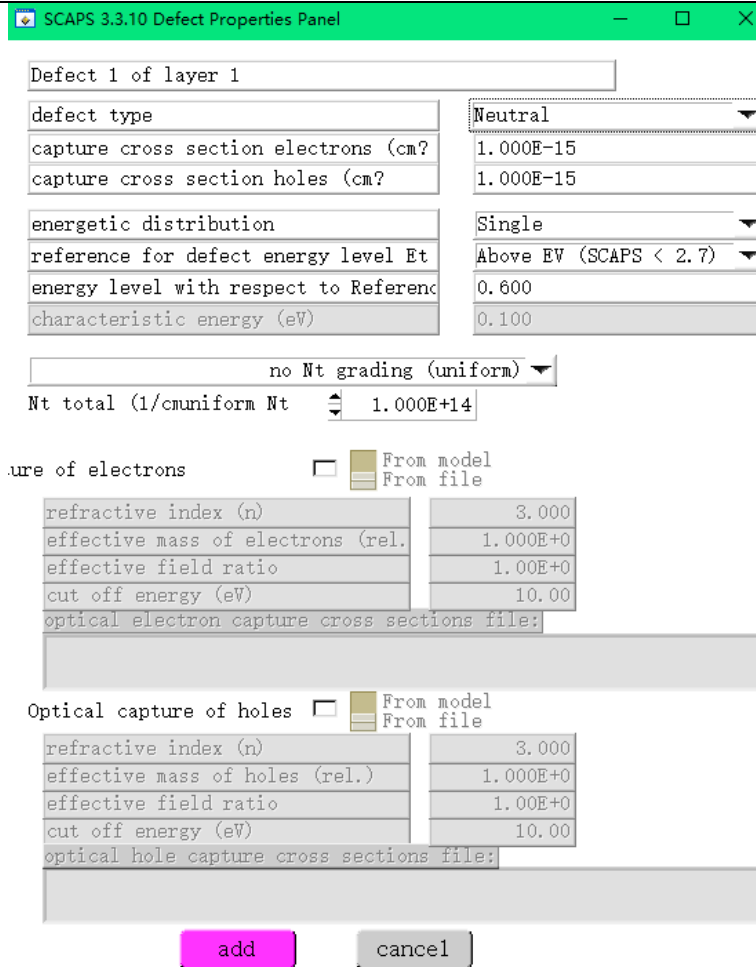


图 2-6 层缺陷面板

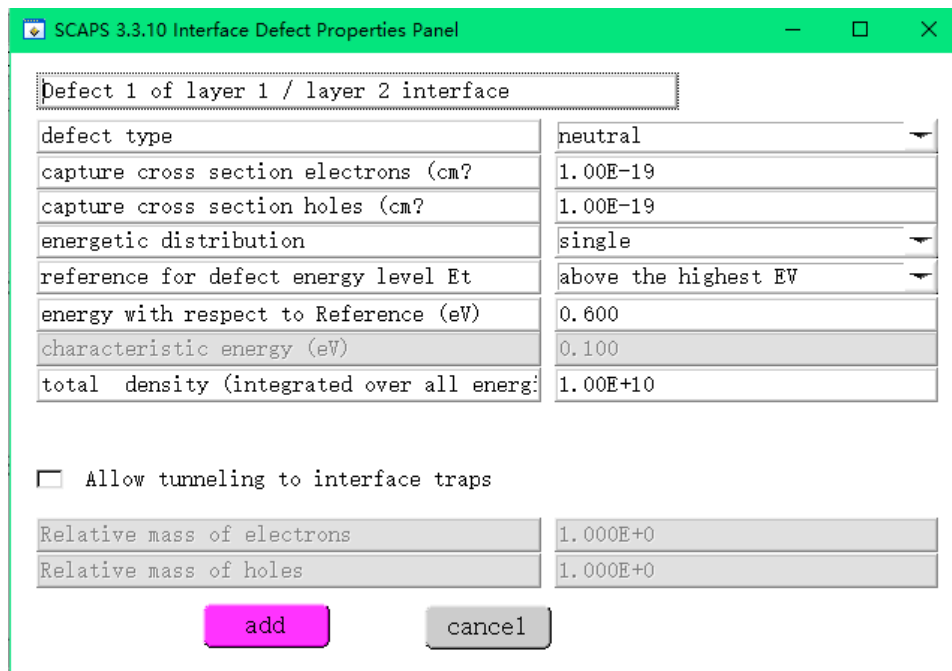


图 2-7 接触界面面板

SCAPS 软件仿真模拟的计算逻辑如图 2-8。

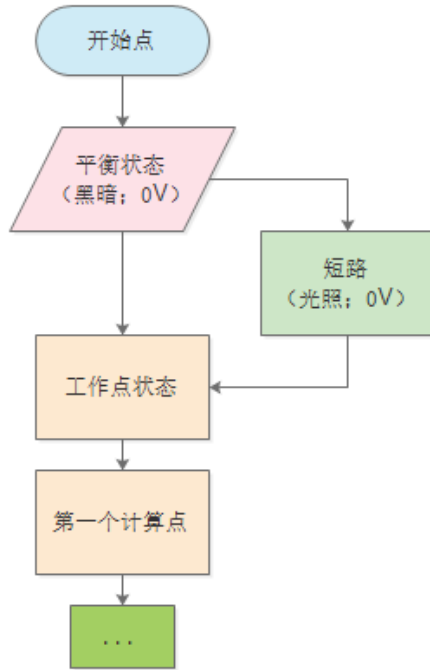


图 2-8 SCAPS 计算逻辑

SCAPS 软件的主要计算原理基于三个耦合微分方程：泊松方程(2.1)、结构方程(2.2)、连续性方程 (2.3)。

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = -q \left(p - n + N_D^+ - N_A^- + \frac{\rho_{def}}{q} \right) \quad (2.1)$$

$$\begin{cases} J_N = -\frac{\mu_n n}{q} \frac{\partial E_{Fn}}{\partial x} \\ J_p = +\frac{\mu_p p}{q} \frac{\partial E_{Fp}}{\partial x} \end{cases} \quad (2.2)$$

$$\begin{cases} -\frac{\partial J_n}{\partial x} - U_n + G = \frac{\partial n}{\partial t} \\ -\frac{\partial J_p}{\partial x} - U_p + G = \frac{\partial p}{\partial t} \end{cases} \quad (2.3)$$

泊松方程可以表达半导体内电场与位置的函数关系，通过泊松方程可以得到随着位置变化时，电场、电势的变化情况。半导体的结构方程也称作运输方程，它联系起半导体中电流与载流子分布、电场分布之间的关系，PN 结被施加电场后，载流子重新分布，分析载流子分布情况后，根据运输方程能得到其电压电流关系。连续性方程也称作电荷控制方程，表示了半导体内载流子的连续性关系：某体积内载流子增加的原因，一定是该体积内有净流入和载流子在该体积内的净产生。通过上述方程及给定边界条件，SCAPS 软件对一维太阳能电池进行仿真计算。

三维 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) 钙钛矿在温度 300K 下, 带隙约 1.59eV, 电子亲和能约 3.9eV, 相对介电常数约为 10, 有效导带密度约 $2.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 有效价带密度约 10^{19}cm^{-3} , 电子迁移率和空穴迁移率都是 $10 \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 。

3.2 透明导电基底的选择

透明导电基底包括 ITO、STO、FTO 等, 本文采用 FTO (掺氟的氧化锡) 作为接触电子传输层的透明电极材料。FTO 原材料丰富、成本低廉、透光率高, 带隙约 3.5eV, 电子亲和能约 4eV, 相对介电常数约为 9, 有效导带密度约 $2.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 有效价带密度约 $1.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 电子迁移率约 $20 \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$, 空穴迁移率, 约 $10 \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 。

3.3 电子传输层材料的选择

电子传输材料主要有金属氧化物电子传输材料: TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO_2 、 MoO_3 、 WO_3 等; 有机电子传输材料主要是富勒烯及其衍生物: C_{70} 、 C_{60} 、 PC_{61}BM 等。

本文采用 TiO_2 作为电子传输层材料, 模拟采用低温制造方法制作的致密 TiO_2 层。 TiO_2 无毒性具有良好的耐热性、耐化学腐蚀性、难溶性、光电化学稳定性, TiO_2 导带略低于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) 的导带, 易于钙钛矿吸收层传输的自由电子的快速注入, 其带隙较大、价带顶很低使之具有出色的空穴阻隔性能。禁带(带隙)真空能级如图 3-2^[7]。低温制造 TiO_2 致密层的方法有低温化学浴沉积法、原子层沉积法 (ALD)、锐钛矿 TiO_2 粒子分散旋涂法、低温等离子增强原子层沉积法 (PEALD) 等。

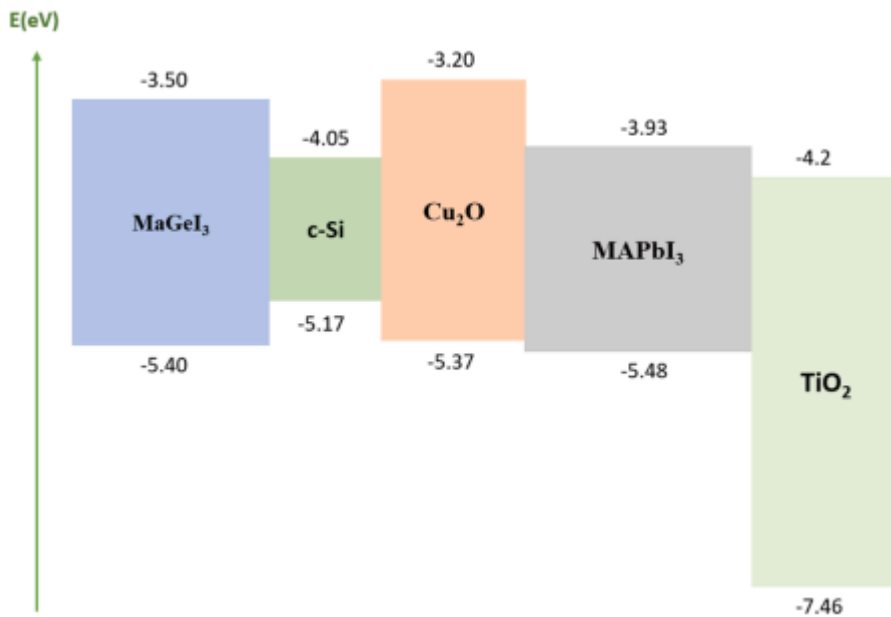


图 3-2 TiO_2 、 MAPbI_3 、 Cu_2O 等禁带真空能级^[7]

TiO_2 带隙约 3.26eV , 电子亲和能约 4.2eV , 相对介电常数约为 10, 有效导带密度约 $2.2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 有效价带密度约 $1.8 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$, 电子迁移率约 $100\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$, 空穴迁移率, 约 $25\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 。

3.4 空穴传输层材料的选择

空穴传输层从钙钛矿吸收层提取自由空穴并运输至电极, 也起到阻挡自由电子的作用。固态空穴传输材料主要分为三大类: 有机小分子 (spiro-MeOTAD 等)、共轭聚合物 (PTAA、P3HT、PFO、PT、TFB、PCDTBT、PEDOT:PSS 等)、无机 (NiO_x 、 CuSCN 、 CuI 、 Cu_2O 、 CuO 等) 空穴传输材料。

本文对铜的氧化物作为空穴传输材料进行研究。氧化铜 (CuO) 与氧化亚铜 (Cu_2O) 是著名的 p 型半导体材料, 而且材料丰富、成本低廉, Cu_2O 和 CuO 的价带顶都可以与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 很好的匹配, 不过 CuO 的导带底 (如图 3-3^[12]) 较低导致对电子的阻挡作用较弱, 电子、空穴复合率会较高, 传输效率会降低。

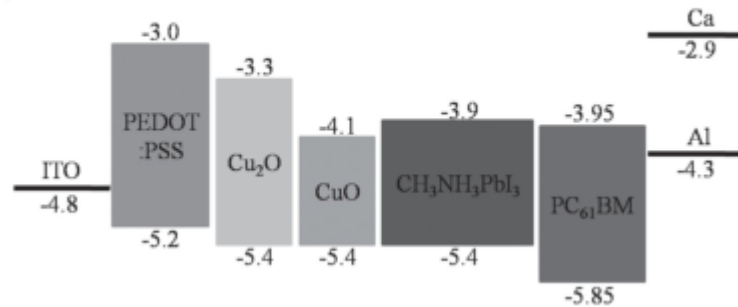


图 3-3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 Cu_2O 、 CuO 等禁带真空能级^[12]

空穴传输层 Cu_2O 薄膜的传统制备方法有: 热氧化法、电沉积法、金属有机化学气相沉积法、溅射法、还原法, 不过这些制备方法需要先进的设备、制备成本较高。2015 年 Chuantian Zuo 和 Liming Ding 在 *small* 期刊上发表了以 Cu_2O 、 CuO 、PEDOT:PSS 作为空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池效率的研究, 其中介绍了一种利用前驱体低温制备 Cu_2O 和 CuO 空穴传输层的方法 (如图 3-4^[12])。

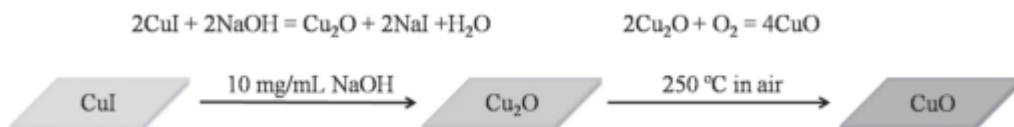


图 3-4 Cu_2O 和 CuO 薄膜制备方法^[12]

如今的大多数研究结果表明以 Cu_2O 作为空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池比以 CuO 作为空穴传输层的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率高, 但是 Cu_2O 在潮湿空气中容易氧化

成 CuO，而且从 Cu₂O 薄膜的制备方法中可以看出 Cu₂O 薄膜退火干燥过程中上表面部分容易氧化成 CuO。因此本文通过 SCAPS 软件进行基于 CuO/Cu₂O 空穴传输层的钙钛矿太阳电池的模拟研究。Cu₂O 带隙约 2.17eV，电子亲和能约 3.2eV，相对介电常数约为 7.11，有效导带密度约 $2.02 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，有效价带密度约 $1.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ，电子迁移率约 $200 \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ ，空穴迁移率，约 $80 \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 。CuO 带隙约 1.3eV，电子亲和能约 5.2eV，相对介电常数约为 6.5，有效导带密度约 $1.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，有效价带密度约 10^{19}cm^{-3} ，电子迁移率约 $160 \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ ，空穴迁移率，约 $70 \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 。

第四章 基于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 空穴传输层钙钛矿太阳电池模拟

4.1 基于 Cu_2O 空穴传输层的钙钛矿太阳电池模拟模型

通过上一章钙钛矿太阳电池结构及材料体系的选择，本章应用 SCAPS-1D 模拟软件建立相对应的电池模型进行数值模拟。本文模拟的钙钛矿太阳结构及其材料禁带能级如图 4-1。

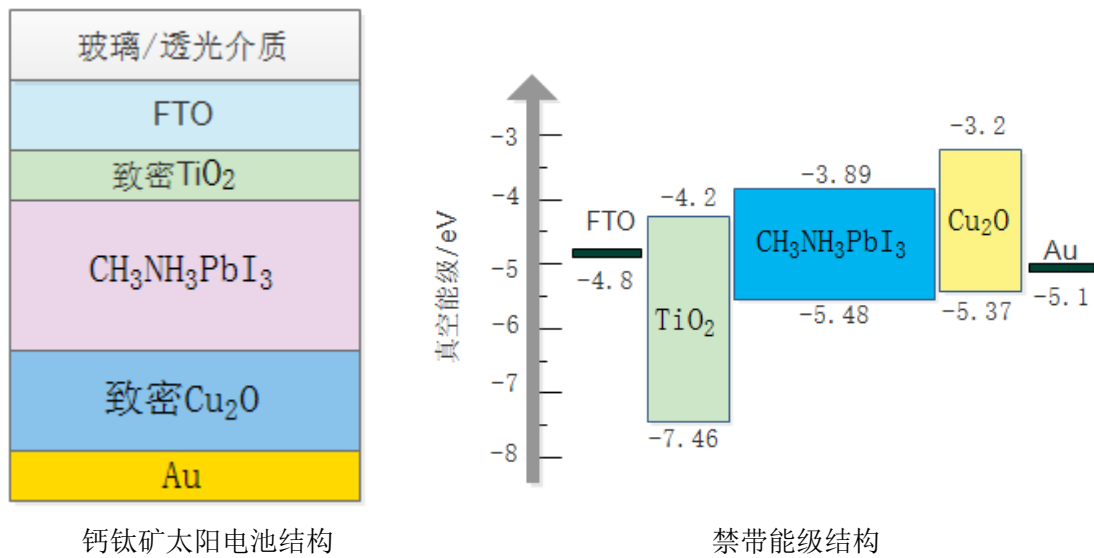


图 4-1 钙钛矿太阳电池物理结构以及禁带能级结构

表 4-1 列出了钙钛矿太阳电池各层材料的模拟参数，其中设电子热运动速率与空穴热运动速率在 300K 温度下默认为 $10^7\text{cm}^2/\text{s}$ ，FTO 层厚约 300nm。其他基本参数设置包括，工作点参数：温度 300K，直流偏置电压电压 0V，频率 10^6 ，工作点数量 5；外部串联电阻与并联电阻不采用；IV 计算采用一个太阳总辐照度下的 AM1.5 太阳光谱；执行面板参数：选择 I-V 测量电压范围在 0-1.8V、停止于开路电压和外量子效率 QE (IPCE) 测量在 300-900nm 波长。在 SCAPS 软件的问题设置中建立模型，按照表 4-1 输入 Cu_2O 层、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层、 TiO_2 层基本参数，并在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层添加缺陷：中性缺陷、电子俘获截面 10^{-14}cm^2 、空穴俘获截面 10^{-17}cm^2 、能量分布单一、缺陷能级参考值高于 E_v 、相对参考值的能量水平为 0.6、总密度缺陷密度为 10^{14}cm^{-3} ，其它层缺陷及接触界面缺陷暂且不设置。前电极为 FTO，设置表面电子/空穴复合速率为 $10^5/10^7$ ，平带欧姆接触，透光率 90%。后电极为金 Au，设置表面电子/空穴复合速率为 $10^7/10^5$ ，平带欧姆接触，光谱反射采用 95% 镜面反射模型。

表 4-1 基于 Cu_2O 空穴传输层钙钛矿太阳电池各层的模拟参数

参数	Cu_2O	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	TiO_2
厚度(nm)	300	550	80
禁带宽度(eV)	2.17	1.59	3.26
电子亲和能(eV)	3.2	3.9	4.2
相对介电常数	7.11	10	10
有效导带密度(cm^{-3})	2.02×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
有效价带浓度(cm^{-3})	1.1×10^{19}	1×10^{19}	1.8×10^{19}
电子迁移率($\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$)	200	10	100
空穴迁移率($\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$)	80	10	25
施主掺杂浓度(cm^{-3})	0	1×10^{13}	1×10^{19}
受主掺杂浓度(cm^{-3})	1×10^{18}	0	0

4.2 NIP 型与 PIN 型平面钙钛矿太阳电池模拟研究

基于上节建立的钙钛矿电池模型，本节首先针对 N-I-P 型平面钙钛矿与 P-I-N 型平面钙钛矿（图 4-2）两种结构太阳电池进行了初步模拟。

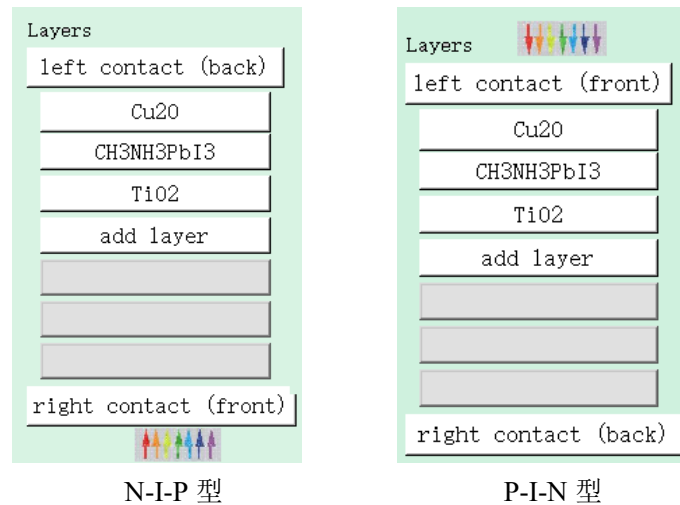


图 4-2 N-I-P 型及 P-I-N 型平面钙钛矿太阳电池层建模结构

经过模拟运算，得到相同条件下 N-I-P 型平面钙钛矿与 P-I-N 型平面钙钛矿太阳电池的 I-V 特性参数：

N-I-P 型： $V_{oc}=1.44\text{V}$ ， $J_{sc}=22.99\text{ mA/cm}^2$ ， $FF=83.69\%$ ， $\eta=27.63\%$

P-I-N 型： $V_{oc}=1.43\text{V}$ ， $J_{sc}=21.40\text{ mA/cm}^2$ ， $FF=83.59\%$ ， $\eta=25.61\%$

以及 I-V 曲线（图 4-3）、外量子效率 QE 曲线图（图 4-4）、光谱响应 SR 曲线图（图 4-5）。

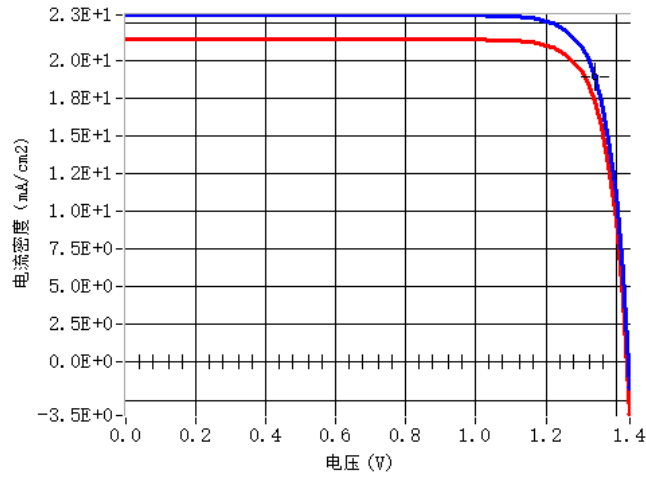


图 4-3 N-I-P 型（上）及 P-I-N 型（下）平面钙钛矿太阳电池 I-V 曲线

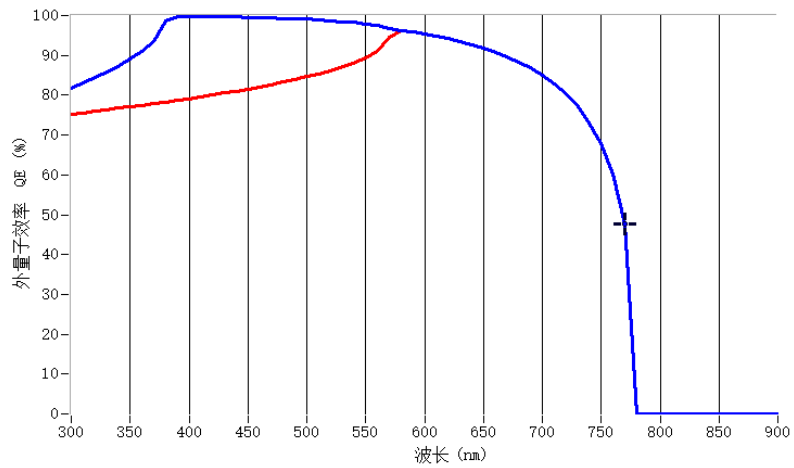


图 4-4 N-I-P 型（上）及 P-I-N 型（下）平面钙钛矿太阳电池 QE 曲线

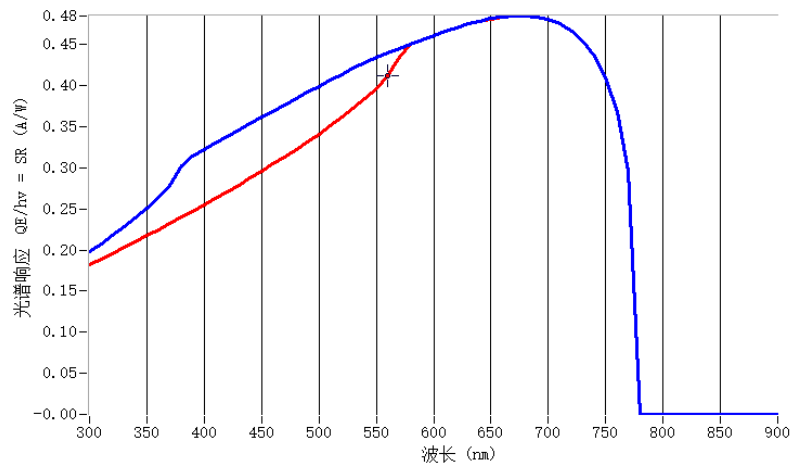


图 4-5 N-I-P 型（上）及 P-I-N 型（下）平面钙钛矿太阳电池 SR 曲线

太阳能电池 I-V 电性能参数包括开路电压 V_{oc} (V)、短路电流密度 J_{sc} (mA/cm^2)、填充因子 FF (%)、光伏转换效率 η (%)。填充因子 FF 表示太阳能电池具有最大输出功率时的电流和电压的乘积与短路电流和开路电压乘积的比值，外量子效率 QE (%) 表示太阳能电池产生的载流子数目与入射到太阳能电池表面的光子数目之比，光谱响应 SR (A/W) 表示光吸收材料吸收不同波长的光能转换为电能的能力。定量来说，太阳能电池的光谱响应就是当某一波长的光照射在电池表面上时，每一光子平均所能收集到的载流子数。通常来说光谱响应曲线峰值越高，越平坦，对应电池的短路电流密度 (J_{sc}) 就越大，效率也越高。

分析上述模拟结果，可以得出：在不考虑电池各层材料及界面缺陷态的理性情况下以及其它外界条件相同，N-I-P 型平面钙钛矿比 P-I-N 型平面钙钛矿太阳能电池短路电流和转换效率更高，因为 N-I-P 型平面钙钛矿太阳能电池的外量子效率和光谱响应更好，对 300-580nm 波长的入射光吸收转换性能优于 P-I-N 型平面钙钛矿太阳能电池。所以，本文以下模拟研究普遍采用 N-I-P 型单结平面钙钛矿太阳能电池的模型。

综上所述：本节对以 Cu_2O 作为空穴传输层、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为钙钛矿吸收层、 TiO_2 作为电子传输层的单结平面钙钛矿太阳能电池进行模拟，发现采用 N-I-P 型结构优于 P-I-N 型结构。相同条件下，采用 N-I-P 型结构对短波长的入射光吸收转换效率较高，因此短路电流密度较高、光伏转换效率更高。

4.3 基于 Cu_2O 空穴传输层的 NIP 型平面钙钛矿电池优化模拟

根据图 4-1 (a) 的物理结构建立 N-I-P 型钙钛矿太阳能电池模型，并添加各传输层、吸收层、接触界面的缺陷参数（如表 4-2）以便贴和实际，其它基本参数设置不变。

表 4-2 基于 Cu_2O 空穴传输层的钙钛矿太阳能电池缺陷参数

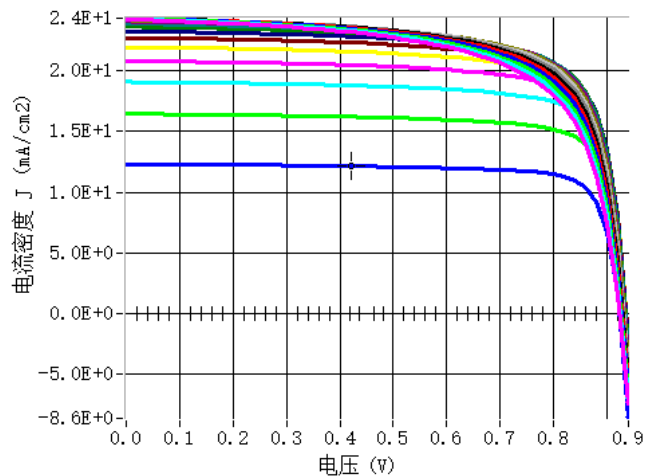
参数	Cu_2O	$\text{Cu}_2\text{O}/$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/$ TiO_2	TiO_2
缺陷类型	双供体	中性	中性	中性	中性
电子俘获截面 (cm^2)	4×10^{-15}	1.3×10^{-14}	1×10^{-14}	2×10^{-16}	2×10^{-18}
空穴俘获截面 (cm^2)	1×10^{-18}	1.5×10^{-17}	1×10^{-17}	3×10^{-15}	1×10^{-15}
能量分布	单一	单一	单一	单一	单一
缺陷能级参考 值	高于 EV	高于 EV	高于 E_i	高于 EV	高于 E_i
相对能量水平 (eV)	0.3/0.6	0.8	0.1	1.2	0.5
总密度(cm^{-3} 或 cm^{-2})	4×10^{12}	1×10^{12}	1.2×10^{13}	1×10^{12}	3×10^{12}

4.3.1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收层厚度对钙钛矿电池电性能的影响

本文采用单一变量法、线性插值法寻找最佳吸收层厚度，设置 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层的层厚从 50nm 到 1000nm，分 20 次计算，对其 I-V 特性及 QE 特性曲线进行模拟研究。I-V 特性参数结果如表 4-3 和图 4-6，QE 特性曲线如图 4-7。

表 4-3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层厚度对 I-V 特性影响

厚度 nm	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	eta (%)
50	0.92	12.07	81.39	9.07
100	0.92	12.32	81.35	9.27
150	0.93	16.44	80.05	12.27
200	0.94	19.07	78.79	14.05
250	0.94	20.79	77.76	15.13
300	0.94	21.94	76.91	15.80
350	0.94	22.71	76.17	16.33
400	0.94	23.25	75.49	16.47
450	0.94	23.62	74.79	16.54
500	0.93	23.87	74.12	16.52
550	0.93	24.05	73.43	16.49
600	0.93	24.17	72.70	16.39
650	0.93	24.25	71.94	16.26
700	0.93	24.29	71.09	16.08
750	0.93	24.32	70.25	15.89
800	0.93	24.32	69.38	15.67
850	0.93	24.31	68.48	15.44
900	0.93	24.29	67.53	15.20
950	0.93	24.26	66.60	14.95
1000	0.92	24.22	65.66	14.69

图 4-6 不同 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层厚度的 I-V 特性曲线

从表 4-3 中可以看出：随着 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收层增厚，钙钛矿太阳电池的开路电压先增大后减小，变化幅度较小，在层厚 250-350nm 之间达到峰值；短路电流密度先增大后减小，变化幅度较大，在层厚 750-850nm 之间达到峰值；填充因子逐渐减小；转换效率先增大后减小，变化幅度较大，在层厚 450-550nm 之间达到峰值。为保证较高的转换效率，可以选择 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收层厚度为 450nm。

分析图 4-6，曲线从低到高对应 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收层厚度从 0 到 400nm 时短路电流密度变化较大、曲线平缓；吸收层厚度从 400 到 1000nm 时短路电流密度变化小、但曲线开始陡峭，因此填充因子持续下降、转换效率先升后降。

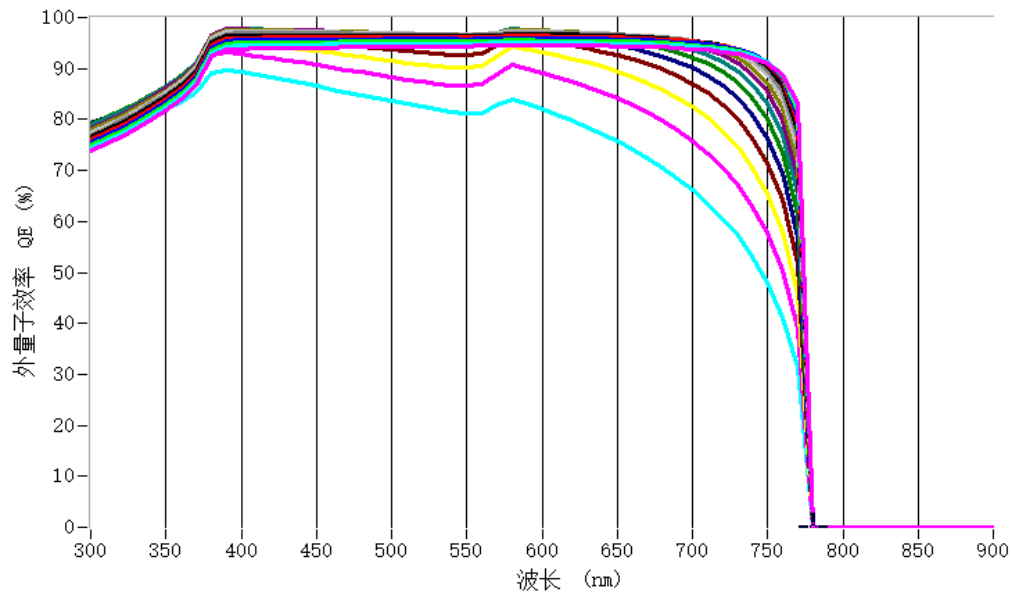


图 4-7 不同 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层厚度的 QE 特性曲线

分析图 4-7，曲线从低到高对应 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收层厚度从 150nm 到 1000nm 时（厚度过薄时 QE 计算无法收敛，50、100nm 厚度曲线无法显示）外量子效率曲线，可以看出层厚从 50 到 500nm 时钙钛矿太阳电池对 380-780nm 波长的入射光吸收转换效率逐渐增大且变化幅度较大、对 300-380nm 波长的入射光吸收转换效率逐渐增大且变化幅度较小；层厚从 500 到 1000nm 时钙钛矿太阳电池对 380-780nm 波长的入射光吸收转换效率基本不变、对 300-380nm 波长的入射光吸收转换效率逐渐减小但变化幅度较小。因此，为保证较高的转换效率，可以选择 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收层厚度为 450nm。

综上所述：本节钙钛矿吸收层的厚度进行模拟，发现存在最佳值。钙钛矿吸收层过薄时无法尽量多地吸收入射光，使短路电流密度低、转换效率低；钙钛矿吸收层过厚时，载流子复合率提高，使短路电流密度、填充因子、转换效率降低。本节采用线性插值法，对钙钛矿吸收层厚度 50nm-1000nm 进行了模拟，在钙钛矿吸收层厚度 450nm 时得到最佳转换效率，I-V 特性参数如下： $V_{oc}=0.94\text{V}$ ， $J_{sc}=23.62\text{ mA/cm}^2$ ， $FF=74.79\%$ ， $\eta=16.54\%$ 。

4.3.2 Cu₂O 层厚度对钙钛矿电池电性能的影响

在上节得到最佳吸收层厚度的基础上, 本节对 Cu₂O 空穴传输层厚度进行改变, 从 10 到 150nm 分 15 次计算 (线性插值), 模拟研究其对钙钛矿太阳电池的影响。各层的基本参数如表 4-4, 缺陷参数如表 4-2。其它条件不变。

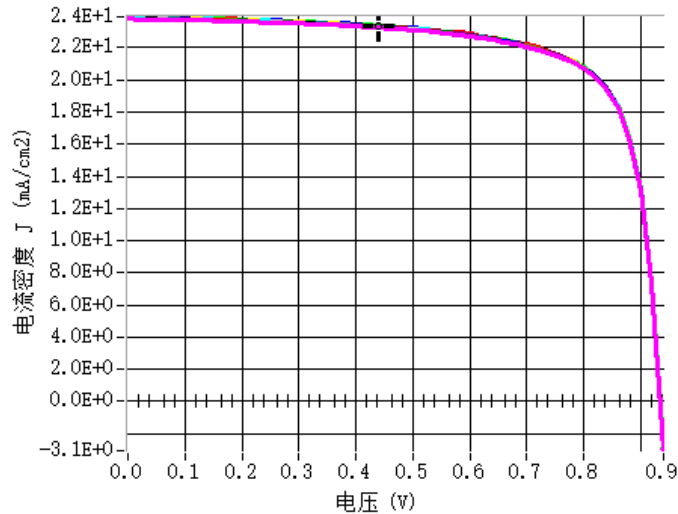
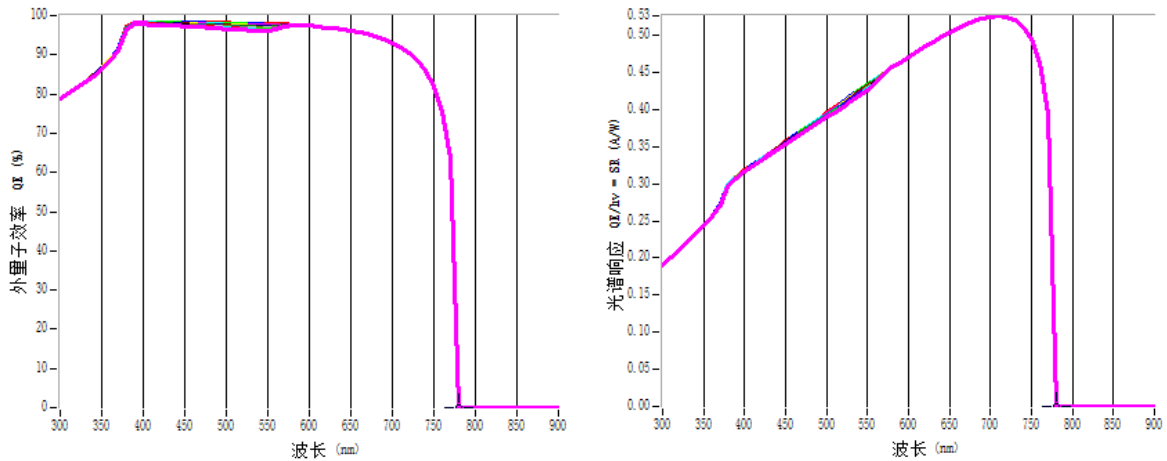
表 4-4 基于 Cu₂O 空穴传输层钙钛矿太阳电池正式模拟参数

参数	Cu ₂ O	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	TiO ₂
厚度(nm)	可调	450	80
禁带宽度(eV)	2.17	1.59	3.26
电子亲和能(eV)	3.2	3.9	4.2
相对介电常数	7.11	10	10
有效导带密度(cm ⁻³)	2.02×10 ¹⁸	2.2×10 ¹⁸	2.2×10 ¹⁸
有效价带浓度(cm ⁻³)	1.1×10 ¹⁹	1×10 ¹⁹	1.8×10 ¹⁹
电子迁移率(cm ² /v·s)	200	10	100
空穴迁移率(cm ² /v·s)	80	10	25
施主掺杂浓度(cm ⁻³)	0	1×10 ¹³	1×10 ¹⁹
受主掺杂浓度(cm ⁻³)	1×10 ¹⁸	0	0

不同 Cu₂O 空穴传输层厚度仿真模拟运算得到的 I-V 特性结果如表 4-5 和图 4-8, QE 特性曲线及 SR 特性曲线如图 4-9。

表 4-5 改变 Cu₂O 层厚度对 I-V 特性影响

厚度 nm	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	eta (%)
10	0.94	23.92	74.42	16.65
20	0.94	23.91	74.42	16.64
30	0.94	23.90	74.42	16.63
40	0.94	23.88	74.42	16.62
50	0.94	23.87	74.42	16.62
60	0.94	23.87	74.43	16.61
70	0.94	23.86	74.43	16.61
80	0.94	23.85	74.43	16.60
90	0.93	23.84	74.43	16.60
100	0.93	23.83	74.43	16.59
110	0.93	23.83	74.43	16.59
120	0.93	23.82	74.43	16.58
130	0.93	23.82	74.43	16.58
140	0.93	23.81	74.43	16.58
150	0.93	23.81	74.43	16.57

图 4-8 不同 Cu_2O 层厚度的 I-V 特性曲线图 4-9 不同 Cu_2O 层厚度的 QE 特性曲线（左）及 SR 特性曲线（右）

分析表 4-5，可以得到：随着 Cu_2O 空穴传输层的厚度增加，N-I-P 型平面钙钛矿太阳能电池的开路电压、短路电流、转换效率略有降低但幅度不大，填充因子略有提高幅度也不大。因此，不同 Cu_2O 层厚度的 I-V 特性曲线基本重合（图 4-8）。分析改变 Cu_2O 层厚度的 QE 特性曲线及 SR 特性曲线，可以看到随着 Cu_2O 空穴的增厚，N-I-P 型平面钙钛矿太阳能电池对 420-580nm 波长的入射光的吸收转换效率略有下降，这是造成转换效率下降的一个原因。因此，对于 N-I-P 型平面钙钛矿太阳能电池理论上空穴传输层越薄越好，但是实际制备钙钛矿太阳能电池时，过薄的空穴传输层无法保证全部覆盖钙钛矿吸收层，会使钙钛矿吸收层与金属背电极直接接触，增加接触电阻与空穴-电子复合率，并且使卤素离子容易扩散至金属背电极、产生化学反应、减小反射率，导致钙钛矿太阳能电池的转换效率及防潮效率、使用寿命下降。因此，选择 Cu_2O 层厚度为 100nm 较为合适。

综上所述：本节采用线性插值法，对 Cu_2O 空穴传输层厚度在 10nm-150nm 之间进行了模拟研究。模拟结果显示空穴传输层厚度对钙钛矿太阳能电池电性能的影响很小，空穴传

输层越薄钙钛矿太阳能电池转换效率越高, Cu_2O 空穴传输层厚度 10nm 时 I-V 特性参数如下: $V_{oc}=0.94\text{V}$, $J_{sc}=23.92\text{ mA/cm}^2$, $FF=74.42\%$, $\eta=16.65\%$ 。因此实际生产时, 在保证空穴传输层全部覆盖钙钛矿吸收层的条件下, 应该使空穴传输层尽量薄。

4.3.3 Cu_2O 空穴传输层缺陷态密度对钙钛矿电池电性能的影响

将 Cu_2O 空穴传输层厚度设为 100nm, 改变 Cu_2O 空穴传输层的总缺陷密度, 设置为 1×10^{10} 到 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、对数分 9 次 (对数插值), 其它参数及缺陷不变, 模拟研究 Cu_2O 空穴传输层的总缺陷密度对钙钛矿太阳能电池的影响。仿真模拟 I-V 特性参数如表 4-6。

表 4-6 不同 Cu_2O 层总缺陷密度对 I-V 特性影响

总缺陷密度 (cm^{-3})	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
10^{10}	0.93	23.83	74.43	16.59
10^{11}	0.93	23.83	74.43	16.59
10^{12}	0.93	23.83	74.43	16.59
10^{13}	0.93	23.83	74.43	16.59
10^{14}	0.93	23.83	74.43	16.59
10^{15}	0.93	23.83	74.43	16.59
10^{16}	0.93	23.84	74.44	16.59
10^{17}	0.93	23.85	74.56	16.63
10^{18}	0.92	23.87	59.96	13.20

根据模拟结果可见, Cu_2O 层总缺陷密度在 10^{10} - 10^{16}cm^{-3} 时 I-V 特性基本不变, 从 10^{15} 到 10^{18}cm^{-3} 时开路电压略有降低、短路电流略有升高、填充因子先升后降、转换效率先升后降。在 10^{16} - 10^{18}cm^{-3} 间再细分模拟 (线性插值), 改变 Cu_2O 空穴传输层的总缺陷密度, 设置为 1×10^{16} 到 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、线性分 11 次, 其它参数及缺陷不变。得到的仿真模拟结果包括 I-V 特性如表 4-7 和图 4-10, QE 特性曲线及 SR 特性曲线如图 4-11。

表 4-7 细分改变 Cu_2O 层总缺陷密度对 I-V 特性影响

总缺陷密度 (cm^{-3})	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
1×10^{16}	0.93	23.84	74.44	16.59
1×10^{17}	0.93	23.85	74.56	16.63
2×10^{17}	0.93	23.86	74.73	16.67
3×10^{17}	0.93	23.87	74.93	16.73
4×10^{17}	0.93	23.88	75.11	16.77
5×10^{17}	0.91	23.85	71.86	15.75
6×10^{17}	0.90	23.82	65.73	14.19
7×10^{17}	0.91	23.82	63.45	13.83
8×10^{17}	0.91	23.82	62.47	13.67
9×10^{17}	0.92	23.84	61.43	13.49
1×10^{18}	0.92	23.87	59.96	13.20

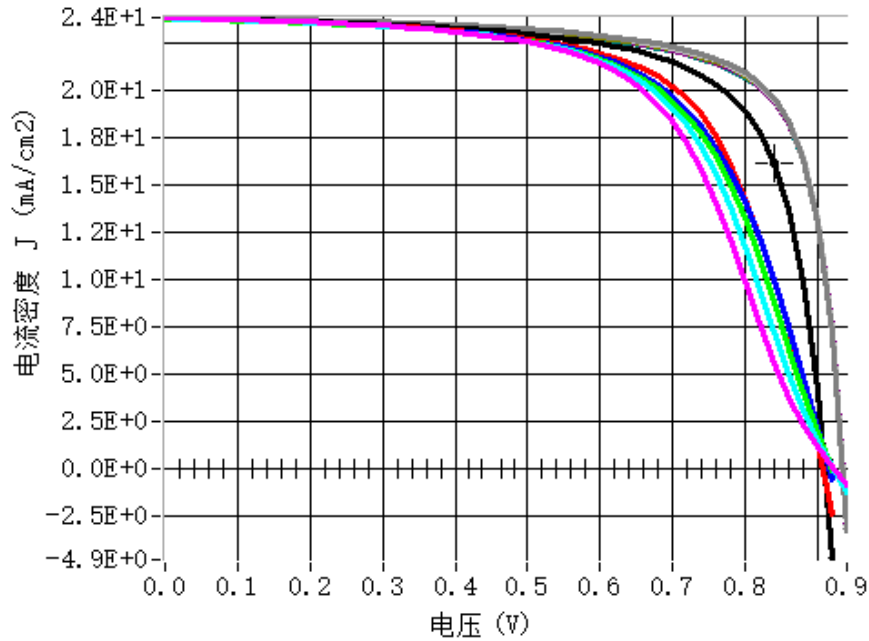


图 4-10 不同 Cu₂O 层总缺陷密度 I-V 特性曲线

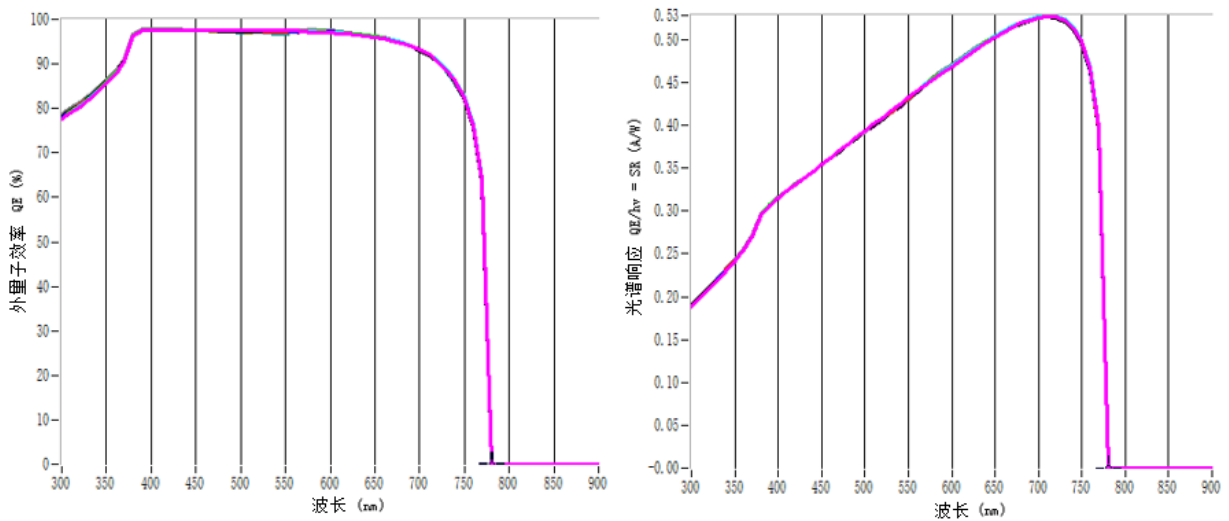


图 4-11 不同 Cu₂O 层总缺陷密度 QE 特性曲线（左）、SR 特性曲线（右）

从图 4-10 与图 4-11 可以看出，总缺陷密度对外量子效应和光谱响应几乎没有影响，在总缺陷密度 10^{16} - 10^{18} cm^{-3} 之间 I-V 特性曲线越来越陡峭（对应从灰线到紫线），对照表 4-7，总缺陷密度从 10^{16} 到 10^{18} cm^{-3} 变化时，开路电压先降后升但变化幅度非常小、在 0.92V 上下浮动；短路电流密度先升后降再升、变化幅度小、在 23.84 mA/cm^2 上下浮动；填充因子先升后降，在总缺陷密度为 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时达到峰值；转换效率先升后降，也在总缺陷密度为 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时达到峰值。所以，Cu₂O 空穴传输层的总缺陷密度 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时可以使效率较高。

综上所述：本节先采用对数插值在 Cu_2O 空穴传输层的总缺陷密度 10^{10} - 10^{18} cm^{-3} 时进行模拟，寻找对钙钛矿太阳能电池影响较大的区间，之后在 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} 时采用线性插值法进行模拟。空穴传输层总缺陷密度对钙钛矿太阳能电池电性能的影响存在拐点值，总缺陷密度小于拐点值时，随着总缺陷密度升高电性能基本不变或略有升高，总缺陷密度大于拐点值时，随着总缺陷密度升高电性能急剧下降。本节中， Cu_2O 空穴传输层在总缺陷密度 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 得到最佳 I-V 特性参数如下： $V_{oc}=0.93\text{V}$ ， $J_{sc}=23.88 \text{ mA/cm}^2$ ， $FF=75.11\%$ ， $\eta=16.77\%$ 。

4.3.4 工作温度对 N-I-P 型平面钙钛矿电池的影响

太阳能电池工作时吸收入射光，将一部分转换为电能，还有一部分产生热能使光伏组件温度升高，而温度对太阳能电池的电性能影响很大，这一点不可忽略。因此，本节在不同工作温度下对钙钛矿太阳能电池进行模拟研究，并计算出工作温度对 N-I-P 型平面钙钛矿太阳能电池 I-V 参数的温度影响系数。设置温度变化为 295K 到 345K（约 20-70°C）、线性 11 等分（线性插值）。得到 I-V 特性如表 4-8、图 4-12，QE 特性曲线及 SR 特性曲线如图 4-13。

表 4-8 温度对 I-V 特性影响

温度 (K)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
295	0.94	23.89	75.27	16.99
300	0.93	23.88	75.11	16.77
305	0.93	23.87	74.97	16.54
310	0.91	23.86	74.78	16.30
315	0.90	23.86	74.60	16.06
320	0.89	23.84	74.37	15.80
325	0.87	23.83	74.14	15.55
330	0.86	23.82	73.87	15.27
335	0.85	23.81	73.61	15.01
340	0.84	23.79	73.28	14.73
345	0.83	23.77	72.93	14.44

计算温度 295-345K（约 20-70°C）的平均温度影响系数如下：

$$\text{开路电压: } a = (0.83 - 0.94) / 50 = -2.2 \text{ mV/}^\circ\text{C}$$

$$\text{短路电流: } b = (23.77 - 23.89) / 50 = -2.4 \times 10^{-3} \text{ mA/ (cm}^2 \cdot ^\circ\text{C)}$$

$$\text{转换效率: } c = (14.44 - 16.99) / 50 = -0.051 \text{ \%}^\circ\text{C}$$

观察图 4-12 可以明显看出温度对开路电压影响较大、对短路电流密度影响较小，观察图 4-13 可以看出温度对外量子效率及光谱响应几乎没有影响。根据平均温度影响系数，结合图 4-12 对表 4-8 进行分析：温度升高使钙钛矿太阳能电池的开路电压、短路电流密度、填充因子、转换效率都下降，但对短路电流密度影响很小，对开路电压影响较大，因此对填充因子、转换效率影响较大。

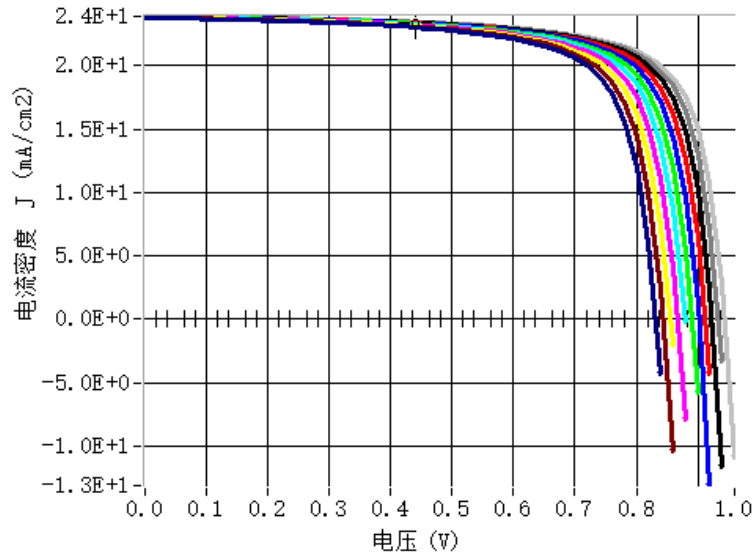


图 4-12 改变温度对应 I-V 曲线

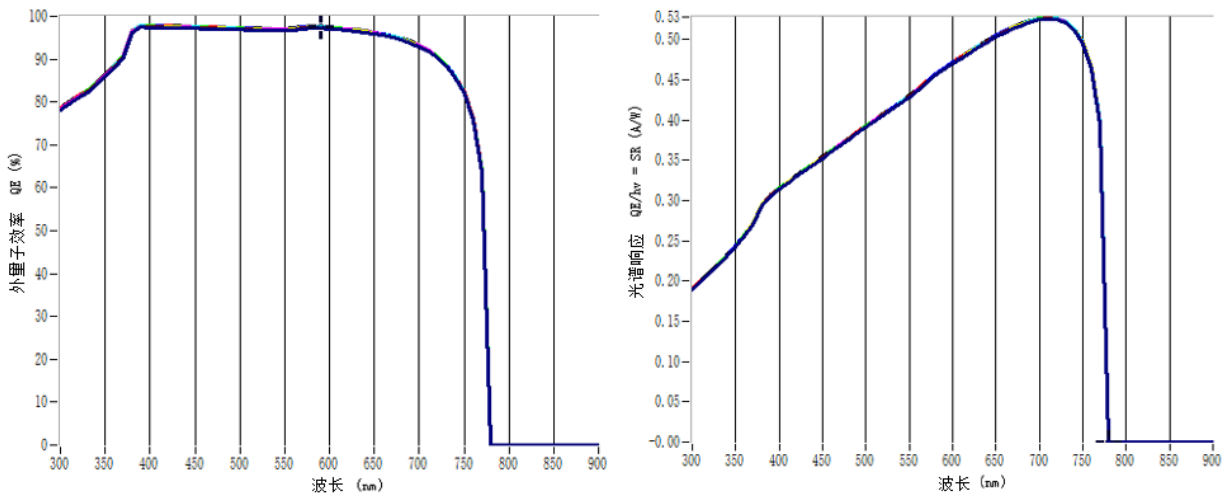


图 4-13 改变温度对应 QE 特性曲线（左）、SR 特性曲线（右）

综合考虑， Cu_2O 空穴层的厚度为 100nm、总缺陷密度为 $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 厚度约 450nm 时 N-I-P 型钙钛矿太阳能电池可以得到较高效率，在温度 300K 时得到的 I-V 特性参数： $V_{oc}=0.93 \text{ V}$ ， $J_{sc}=23.88 \text{ mA/cm}^2$ ， $FF=75.11\%$ ， $\eta=16.77\%$ 。

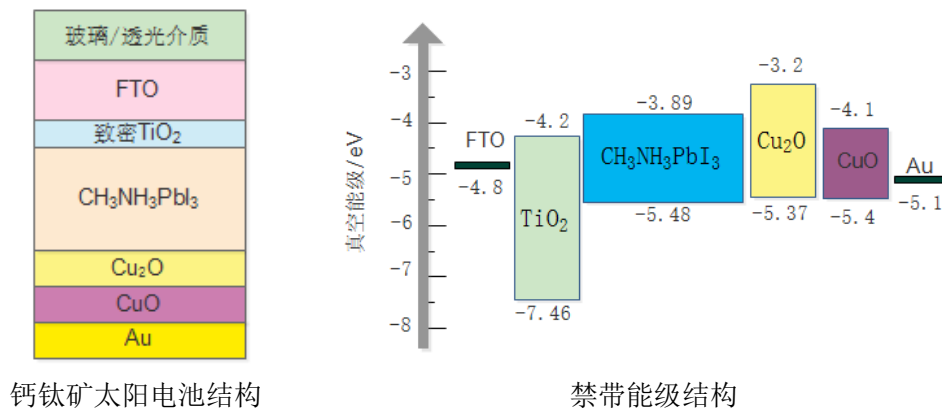
综上所述：本节采用线性插值法对温度变化从 295K 到 345K（约 20-70°C）进行了模拟，温度升高时的平均温度影响系数如下：开路电压-2.2 mV/°C、短路电流- $2.4 \times 10^{-3} \text{ mA}/(\text{cm}^2 \cdot \text{°C})$ 、转换效率-0.051 %/°C，温度对开路电压影响较大。数据显示，温度升高钙钛矿太阳能电池电性能总是下降的。295K（约 20°C）时最佳 I-V 参数： $V_{oc}=0.94 \text{ V}$ ， $J_{sc}=23.89 \text{ mA/cm}^2$ ， $FF=75.27\%$ ， $\eta=16.99\%$ 。

4.4 基于 Cu_2O 、 CuO 堆叠的空穴传输层的模拟研究

通过前文的模拟研究，可知基于 Cu_2O 空穴传输层的钙钛矿太阳能电池采用 N-I-P 结构比 P-I-N 结构转换效率高（短路电流密度差距大，开路电压较接近），空穴传输层厚度越小越好。关于空穴传输层最佳总缺陷密度， Cu_2O 在 $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 时得到最高效率，温度升高使太阳能电池的转换效率下降（开路电压下降、短路电流密度几乎不变）。

查阅资料显示，采用 Cu_2O 作为空穴传输材料优于以 CuO 作为空穴传输材料，但是采用成本低、操作方法简单的前驱体溶液法（3.4 章节图 3-4）低温制备 Cu_2O 空穴传输层需要干燥去除水分，如若干燥时接触空气（未采用密封箱氮气辅助蒸干等方式）或制备后未采用稳妥的密封方式接触潮湿的空气， Cu_2O 容易氧化成 CuO ，形成 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 堆叠结构的空穴传输层，影响钙钛矿太阳能电池的转换效率。

因此，在其它参数不变、固定 Cu_2O 与 CuO 的总厚度条件下，模拟研究 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 占据空穴传输层不同比例对钙钛矿太阳能电池电性能的影响。基于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 堆叠结构空穴传输层的 N-I-P 型平面钙钛矿太阳能电池的结构及禁带能级如图 4-14(a) 和图 4-14(b) 所示。



钙钛矿太阳能电池结构

禁带能级结构

图 4-14 Cu_2O 、 CuO 堆叠空穴传输层钙钛矿太阳能电池结构及禁带能级结构

仿真建模参数如表 4-9、表 4-10。

表 4-9 基于 Cu_2O 、 Cu_2O 空穴传输层钙钛矿太阳能电池初步模拟参数

参数	CuO	Cu_2O	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	TiO_2
厚度(nm)		100	450	80
禁带宽度(eV)	1.3	2.17	1.59	3.26
电子亲和能(eV)	4.1	3.2	3.9	4.2
相对介电常数	6.5	7.11	10	10
有效导带密度(cm^{-3})	1.6×10^{18}	2.02×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
有效价带浓度(cm^{-3})	1×10^{19}	1.1×10^{19}	1×10^{19}	1.8×10^{19}
电子迁移率($\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$)	160	200	10	100
空穴迁移率($\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$)	70	80	10	25
施主掺杂浓度(cm^{-3})	0	0	1×10^{13}	1×10^{19}
受主掺杂浓度(cm^{-3})	1×10^{18}	1×10^{18}	0	0

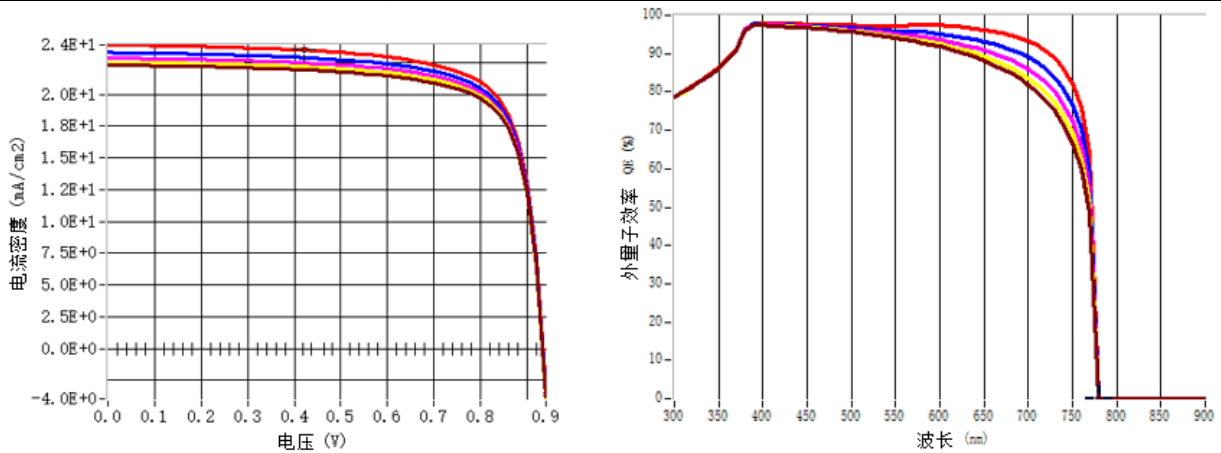
表 4-10 基于 Cu₂O、CuO 空穴传输层的钙钛矿太阳电池缺陷参数

参数	CuO	Cu ₂ O	Cu ₂ O/ CH ₃ NH ₃ P bI ₃	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	CH ₃ NH ₃ P bI ₃ / TiO ₂	TiO ₂
缺陷类型	双供体	双供体	中性	中性	中性	中性
电子俘获截面 (cm ²)	6×10 ⁻¹⁵	4×10 ⁻¹⁵	1.3×10 ⁻¹⁴	1×10 ⁻¹⁴	2×10 ⁻¹⁶	2×10 ⁻¹⁸
空穴俘获截面 (cm ²)	1×10 ⁻¹⁸	1×10 ⁻¹⁸	1.5×10 ⁻¹⁷	1×10 ⁻¹⁷	3×10 ⁻¹⁵	1×10 ⁻¹⁵
能量分布	单一	单一	单一	单一	单一	单一
缺陷能级参考值	高于 EV	高于 EV	高于 EV	高于 Ei	高于 EV	高于 Ei
相对能量水平 (eV)	0.3/0.6	0.3/0.6	0.8	0.1	1.2	0.5
总密度 (cm ⁻³ 或 cm ⁻²)	4×10 ¹⁷	4×10 ¹⁷	1×10 ¹²	1.2×10 ¹³	1×10 ¹²	3×10 ¹²

吸收层厚度固定为 450nm, Cu₂O/CuO 空穴传输层总厚度固定为 100nm, 设置工作点参数: 温度 300K, 直流偏置电压电压 0V, 频率 10⁶, 工作点数量 5; 外部串联电阻与并联电阻不采用; 太阳光谱采用一个太阳强度下 AM1.5 总辐射光谱; 执行面板参数: 选择 I-V 测量电压在 0-1.8V、停止于开路电压, 外量子效率 QE (IPCE) 测量在 300-900nm 波长。分别取 Cu₂O/CuO 比例为 100%、75%、50%、25%、0%进行模拟研究, I-V 特性结果如表 4-11 和图 4-15 (左), QE 特性曲线如图 4-15 (右), Cu₂O/CuO 比例为 100%、75%、50%、25%、0%对应曲线从高到低。

表 4-11 Cu₂O/CuO 不同比例空穴传输层钙钛矿太阳电池的 I-V 特性

Cu ₂ O/CuO	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	eta (%)
100%	0.93	23.89	75.08	16.77
75%	0.93	23.29	75.34	16.39
50%	0.93	22.86	75.51	16.12
25%	0.93	22.54	75.65	15.92
0%	0.93	22.30	75.60	15.74

图 4-15 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 比例影响 I-V 曲线 (左)、QE 曲线 (右)

分析上述图表可得，随着 CuO 所占比例升高，基于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 堆叠结构空穴传输层的 N-I-P 型平面钙钛矿太阳电池的开路电压基本不变；短路电流密度持续下降；填充因子先上升后下降；转换效率持续降低。根据 QE 曲线可知，随着 CuO 所占比例升高，太阳能电池对 450-780nm 波长入射光的吸收效率持续下降，且影响幅度递减。因此，为了保证钙钛矿太阳电池的电性能，采用 Cu_2O 作为空穴传输层的 N-I-P 型平面钙钛矿太阳电池应尽量避免 Cu_2O 空穴传输层的氧化。

综上所述：本节分别取 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 比例为 100%、75%、50%、25%、0% 进行模拟研究，结果显示随着 CuO 比例提高，钙钛矿太阳电池对入射光的吸收转换性能持续下降，主要体现在短路电流密度下降。相同条件下，100% Cu_2O 空穴传输层 I-V 参数： $V_{oc}=0.93$ V, $J_{sc}=23.89$ mA/cm², $FF=75.08\%$, $\eta=16.77\%$ ；100% CuO 空穴传输层 I-V 参数： $V_{oc}=0.93$ V, $J_{sc}=22.30$ mA/cm², $FF=75.60\%$, $\eta=15.74\%$ 。因此，采用 Cu_2O 空穴传输层优于 CuO 空穴传输层，制备 Cu_2O 空穴传输层时需要尽量避免氧化为 CuO ，制备完成后尽快对钙钛矿太阳电池进行封装。

第五章 结论与展望

5.1 结论

本文回顾了太阳能电池的发展历程，对钙钛矿太阳能电池的研究、发展现状及优势进行了简单介绍，阐明了 SCAPS 软件进行仿真模拟计算的基本工作原理以及各层材料的类型及选择原因。

本文基于 Cu_2O 、 CuO 作为空穴传输材料，采用 SCAPS-1D 模拟软件并以基本结构为玻璃/FTO/致密 TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /致密 Cu_2O /Au 钙钛矿太阳能电池为物理模型，通过设置了各层及接触面缺陷属性、前后电极的透光率与反射率等条件开展模拟研究。通过 SCAPS-1D 模拟软件对 N-I-P 结构与 P-I-N 结构钙钛矿太阳能电池的性能特点进行分析，并针对钙钛矿吸收层厚度， CuO 、 Cu_2O 空穴传输层厚度、总缺陷密度，温度对单结平面钙钛矿太阳能电池性能的影响进行模拟研究，分析了电池性能参数包括短路电流密度 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、填充因子 FF、转换效率 η (η) 及外量子效率 QE、光谱响应 SR 等变化趋势。研究发现 CuO 、 Cu_2O 作为空穴传输材料时，N-I-P 结构平面钙钛矿太阳能电池效率优于 P-I-N 结构平面钙钛矿太阳能电池：开路电压差距小，短路电流密度更高；钙钛矿吸收层厚度存在最佳值：钙钛矿吸收层增厚时，开路电压基本不变，短路电流密度升高先急后缓，外量子效应先大幅升高后缓慢下降，因此存在最佳厚度使转换效率最高。

以 Cu_2O 作为空穴传输材料，采用 N-I-P 结构的平面钙钛矿太阳能电池，在 Cu_2O 空穴传输层较薄时光电转换效率更高。增加空穴传输层厚度会使开路电压基本不变、短路电流密度略有下降、转换效率略有下降，填充因子略有提高，幅度不大；空穴传输层的缺陷密度低于一定值时对钙钛矿太阳能电池性能几乎没有影响，高于一定值时钙钛矿太阳能电池性能大幅下降。本文的模拟中，空穴传输层的总缺陷密度低于 $4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 时钙钛矿太阳能电池的性能基本不变或略有提升，高于 $4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 时 I-V 特性曲线越来越陡峭、填充因子急剧下降使转换效率急剧下降；温度升高时钙钛矿太阳能电池的开路电压、短路电流密度、填充因子、转换效率都持续下降，对开路电压影响较大；

Cu_2O 氧化为 CuO 总会使钙钛矿太阳能电池的电性能下降，所以采用 Cu_2O 空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池在制备时最好采用惰性气体辅助，如在氮气密封箱中退火干燥，制备好的钙钛矿太阳能电池要及时封装、避免接触潮湿环境。

5.2 展望

本文虽然对钙钛矿太阳能电池的 N-I-P 结构和 P-I-N 结构、吸收层厚度、空穴传输层厚度、空穴传输层总缺陷密度、温度等影响进行了仿真模拟研究，但是受实验的条件、个人

知识结构等客观原因，本文还存在不完善的地方，真诚地恳请得到审阅老师的谅解，在此提出进一步完善的思考方向：

(1) 模拟研究的参数设置来自文献资料，实际的生产制造过程时缺陷态密度受多种因素影响，钙钛矿吸收层的缺陷密度对钙钛矿太阳能电池的性能具有较大影响，由于时间及实验设备的限制，本文选取了固定值，未做更进一步的研究，若补充上后应该会得到更好的结果。

(2) 本文的背电极采用金属 Au，相比于 Ag、Al，Au 不易与卤素离子发生反应、具有更高的反射率，但 Au 价格昂贵。近些年基于 C 电极的研究取得进展，希望制备出高反射率、良欧姆接触的 C 电极应用于钙钛矿太阳能电池。

(3) 载流子传输层、钙钛矿吸收层的掺杂元素种类及掺杂浓度经过优化调整之后对载流子传输效率可以带来极大提升，本文因为时间及实验设备的限制未进行模拟研究，期待其他有志于此的团队进行模拟优化，为清洁能源技术的发展做出卓越贡献。

参考文献

- [1] 朱世杰.钙钛矿/硅异质结两端叠层太阳能电池中关键功能材料的研究[D].南开大学, 2018.
- [2] 肖建敏, 袁吉仁, 王 鹏, 邓新华, 黄海宾, 周 浪.铅基卤化物钙钛矿太阳能电池的模拟研究[J].人工晶体学报, 2022,51 (6): 1051-1058.
- [3] Fatma Ezzahra Cherif , Habib Sammouda. Optoelectronic simulation and optimization of tandem and multi-junction perovskite solar cells using concentrating photovoltaic systems[J].Energy Report, 2021, 7:5895-5908.
- [4] 施光辉, 刘小娇, 涂晔, 钱福丽, 廖华, 胡志华.几种新型钙钛矿太阳能电池的概述[J].云南师范大学学报 (自然科学版), 2015,35 (5): 16-22.
- [5] 李春静, 杨瑞霞, 田汉民.钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池的研究进展[R]. 河北工业大学电子信息工程学院:2017.
- [6] 张晓丹. 钙钛矿/硅两端叠层太阳能电池性能提升的研究[R]. 南开大学光电子所:2020
- [7] Saugata Sarker , Md Tohidul Islam , Abrar Rauf , Hasan Al Jame , Md. Rafsun Jani , Sumaiyatul Ahsan , Md. Shafiqul Islam , Sadiq Shahriyar Nishat , Kazi Md. Shorowordi , Saquib Ahmed. A SCAPS simulation investigation of non-toxic MAgel3-on-Si tandem solar device utilizing monolithically integrated (2-T) and mechanically stacked (4-T) configurations[J]. Solar Energy, 2021, 225:471-485.
- [8] Neelima Singh, Alpana Agarwal, Mohit Agarwal. Numerical simulation of highly efficient lead-free all-perovskite tandem solar cell[J]. Energy Report, 2020, 208:399-410.
- [9] Xinhui Luo , Xuesong Lin, Feng Gao , Yang Zhao , Xiaodong Li , Liqing Zhan , Zexiong Qiu , Jin Wang , Cong Chen, Lei Meng, Xiaofeng Gao, Yu Zhang, Zijian Huang , Rundong Fan , Huifen Liu, Yanrun Chen , Xiaoxue Ren, Jiahong Tang , Chun-Hao Chen, Dong Yang , Yongguang Tu , Xiao Liu, Dongxue Liu, Qing Zhao, Jingbi You , Junfeng Fang, Yongzhen Wu , Hongwei Han, Xiaodan Zhang, Dewei Zhao, Fuzhi Huang, Huanping Zhou, Yongbo Yuan , Qi Chen, Zhaokui Wang , Shengzhong (Frank) Liu, Rui Zhu, Jotaro Nakazaki, Yongfang Li & Liyuan Han. Recent progress in perovskite solar cells: from device to commercialization[R]. Science China Press and Springer-Verlag GmbH Germany:2022.
- [10] 徐宗畅.基于 SCAPS 的钙钛矿太阳能电池的数值模拟研究[D].华中科技大学, 2018.
- [11] 李清流, 甘永进, 覃斌毅, 莫沛, 蒋曲博.基于 Cu_2O 和 SnO_2 的钙钛矿太阳能电池数值模拟[J].电源技术研究与设计, 2020,44 (9): 1321-1359.
- [12] Chuantian Zuo, Liming Ding. Solution-Processed Cu_2O and CuO as Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells[J].Small, 2015,11 (41): 5528-5532.

致 谢

大学岁月匆匆而过，四年学习弹指时光。感谢在这个人生中最无忧无虑的阶段中遇到了你们，没心没肺的囿囿了几年。论文完成，毕业之后，我也到了承担起家庭重担的年纪，出生农家、存蓄单薄，是父母的辛勤劳作、谆谆教育才提供起我的求学岁月，但我是一个内向的人，少于表述过内心的感激之情，在此诚以跪谢养育之恩，没齿难忘。

师者，传道、受业、解惑也。感谢四年里教授过我们的各位教师。感谢我的指导老师葛洪老师，葛老师治学严谨、工作认真，在论文的选题、收集资料和写作时提供了有力帮助和支持，积极组织、指导我们小组的论文进展，让我不断地进步。在此，谨向葛老师致以深深的感谢。其次，感谢我的母校，是学校给了我来的机会，我才能在此度过精彩的四年，遇见一批优秀的老师和一群惺惺相惜的朋友。

同窗之情弥足珍贵。感谢我的室友，刘欣、杨航、胡松松、李清嵩、陈爽，感谢来自五湖四海的你们，陪伴了我的大学时光，塑造了良好的宿舍环境和风气正向的学习氛围，同舍之情，永存于心。天生我材必有用，祝你们前程似锦。

长风破浪会有时，直挂云帆济沧海。无论前路多么艰难，我终将带着坚定的决心去奋斗，实现自己的价值，探寻生命的意义。