

## 激光与光电子学进展

## 钙钛矿太阳能电池高效光电耦合仿真与机器学习研究(特邀)

孔瑞盈<sup>1,2</sup>, 韦怡君<sup>1,2</sup>, 陈嘉诚<sup>1,2</sup>, 马天舒<sup>1,2</sup>, 詹耀辉<sup>1,2\*</sup>, 李孝峰<sup>1,2\*\*</sup><sup>1</sup>苏州大学光电科学与工程学院, 江苏 苏州 215006;<sup>2</sup>江苏省先进光学制造技术重点实验室暨教育部现代光学技术重点实验室, 江苏 苏州 215006

**摘要** 十几年来,钙钛矿太阳能电池(PSCs)由于其功率转换效率和制造成本方面的显著优势而备受关注。然而,其复杂的物理机制和众多限制因素给实验设计、工艺制造和综合优化策略带来挑战。以光电多物理场耦合模型为核心,开展一系列多物理场仿真计算,研究光电耦合模型的底层物理和边界条件,获得PSCs包括光学性能和电学性能的大量数据。根据这些数据,建立微观物理量和宏观光电响应的神经网络及机器学习模型,成功预测PSCs的光学和电学性能,其误差在3%以内,且速度较快。结合遗传算法,该模型根据给定的响应曲线反向优化结构参数,进而获得更高效率的PSCs。该研究有效解决了PSCs因光电耦合机制复杂、物性参数众多、仿真速度较慢而难以优化设计等难题,为光伏器件快速智能化设计提供了一种可行路径。

**关键词** 钙钛矿太阳能电池; 光电耦合; 机器学习; 遗传算法

中图分类号 TM914.4+2

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232375

## Efficient Photoelectric Coupling Simulation and Machine Learning Study of Perovskite Solar Cells (Invited)

Kong Ruiying<sup>1,2</sup>, Wei Yijun<sup>1,2</sup>, Chen Jiacheng<sup>1,2</sup>, Ma Tianshu<sup>1,2</sup>, Zhan Yaohui<sup>1,2\*</sup>, Li Xiaofeng<sup>1,2\*\*</sup><sup>1</sup>School of Optoelectronic Science and Engineering, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu, China;<sup>2</sup>Key Lab of Advanced Optical Manufacturing Technologies of Jiangsu Province & Key Lab of Modern Optical Technologies of Education Ministry of China, Suzhou 215006, Jiangsu, China

**Abstract** In recent years, perovskite solar cells (PSCs) have attracted much attention because of their remarkable advantages in power conversion efficiency and manufacturing cost. However, their complex physical mechanisms and numerous constraints pose challenges to experimental design, process fabrication, and comprehensive optimization strategies. Here, we carried out a series of multi-physical field simulations with the optoelectronic multi-physical field coupling model as the core, and studied the underlying physics and boundary conditions of the optoelectronic coupling model, and then obtained a large amount of data on the optical and electrical properties of PSCs. Based on these data, we established the machine learning models and neural network models for the micro physical quantities and macro photoelectric responses, which predicted the performance of PSCs with an error of less than 3% in a fast speed. Combined with the genetic algorithm, the model reversely optimized the structural parameters according to the given response curves to obtain the more efficient PSCs. This study effectively solves the problem that PSCs are difficult to optimize design due to complex photoelectric coupling mechanism, numerous physical property parameters and slow simulation speed, and provides a feasible path for rapid and intelligent design of photovoltaic devices.

**Key words** perovskite solar cells; photoelectric coupling; machine learning; genetic algorithms

## 1 引言

太阳能电池(SCs)是将太阳能转化为电能的最典

型的装置,可以缓解能源短缺的危机。在光伏领域,提高SC的电转换效率(PCE)一直是一个长期目标。在过去的几十年里,人们花费了大量的精力来探索各

收稿日期: 2023-10-30; 修回日期: 2023-12-01; 录用日期: 2023-12-18; 网络首发日期: 2023-12-25

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4200904, 2022YFB4200901)、江苏省自然科学基金(BK20221357)、苏州大学大学生创新创业训练计划(202210285030Z)

通信作者: \*yhzh@suda.edu.cn; \*\*xfli@suda.edu.cn

种新的结构场景或光伏机制(例如,近场热光伏和热载流子 SC),以接近甚至打破各种 SC 的肖克利-奎伊瑟(SQ)效率极限<sup>[1]</sup>。钙钛矿太阳能电池(PSCs)作为传统太阳能电池的替代品,因其优异的性能而受到科学界的广泛关注,其中包括带隙调整的能力、长距离高效的载流子传输能力、捕获可见光的高吸收能力、陷阱缺陷状态、低温处理能力、成本效益的控制、丰富的材料可用性以及环保等特性<sup>[1-4]</sup>。然而,PSCs 具有材料、结构、光学、电学等众多参数,高性能 PSCs 的实验研究极具挑战。因此,基于 PSCs 的理论设计能够为高效电池研发提供有力技术支持和理论指导,并且有助于减少开发周期、降低实验成本。PSCs 的理论设计分为光学和电学设计两大块。现有的光学设计是基于理想载流子传输<sup>[5]</sup>,不考虑载流子的各种复合<sup>[6-7]</sup>,因此无法给出开路电压、填充因子、光电转换效率等重要的电学信息。而在电学设计方面,传统的光伏模拟软件(PC1D, AMPS-1D 等)没有专门的光学模块<sup>[8]</sup>,其将光学传输简化为朗伯比尔方程,无法实现精确的光学传输分析,不能把先进的陷光结构和微纳光学效应考虑进去<sup>[9]</sup>。然而新型光伏器件不断朝着纳米化方向发展<sup>[10-11]</sup>,具有更加精细的微纳光学、电学和光电耦合效应。为此,国内外课题组针对 PSCs 开展了大量光电耦合建模仿真<sup>[12-17]</sup>,将光学(波动方程<sup>[18-19]</sup>)、电学(载流子输运方程包括静电场的泊松方程<sup>[20]</sup>、电流密度方程<sup>[21]</sup>、载流子连续方程<sup>[22]</sup>)、热学(热对流、热传导、热辐射等方程<sup>[23]</sup>)等多物理场偏微分方程严格地耦合起来<sup>[24]</sup>,没有采用光学和电学单方面的近似简化处理,为 PSCs 器件级仿真提供了可靠的分析和设计工具。

然而,光电多物理场模型具有非线性度高、求解过程不易收敛、建模仿真工作量大、计算资源消耗大等问题。机器学习(ML)作为人工智能的一个分支,可以从大量的数据点中学习、获得可以应用于实践的经验。通过利用开源数据库,ML 在发现钙钛矿材料和 PSCs 中发挥重要作用<sup>[25-27]</sup>。因此,国内外课题组尝试用数据驱动的方法对 PSCs 开展研究。Liu 等<sup>[25]</sup>提出,根据数据获取方式的不同,ML 在钙钛矿领域的研究可分为两种类型:基于离散傅里叶变换(DFT)理论生成的模拟数据或来自真实实验数据的 ML 分析。例如,Saidi 等<sup>[26]</sup>利用 DFT 和卷积神经网络(CNN)生成的 380 种钙钛矿成分的结构信息来预测 PSCs 带隙、晶格常数等。Liu 等<sup>[27]</sup>从已发表的文献中收集钙钛矿的实验带隙数据,并建立不同机器学习模型预测 PSCs 的带隙。对 PSCs 的研究,ML 不仅可以通过分析 PSCs 不同实验条件下的数据来预测器件性能<sup>[28]</sup>,大大减少实验所需的时间,还可以概括器件底层物理规律。因此,可以将 ML 应用到材料合成中,从而帮助实验合成<sup>[29-30]</sup>。利用 ML 技术,研究人员可以开发指导实验合成工作的预测模型,从而更有效地探索钙钛矿材料的广阔化学空间。然而,目前关于 PSCs 的机器学习研

究主要集中于材料级的研究,针对器件级多物理场的研究方兴未艾。

因此,本文综合考虑以上问题,建立了 PSCs 光电耦合模型<sup>[31]</sup>,研究底层物理和边界条件,获得 PSCs 光学性能、电学性能的大量数据。根据这些计算数据,建立 PSCs 微观物理量和宏观光电响应的机器学习模型,训练神经网络模型来预测 PSCs 的性能,通过训练的模型可以快速预测出 PSCs 的光电响应曲线,其误差在 3% 以内,精确度与现有模拟软件相差无异,但速度大大提升。本文还将其与遗传算法(GA)相结合,根据给定的响应反向线检索结构参数,从而优化出更高效率的 PSCs。通过将深度学习等智能算法和 PSCs 多物理场设计有机结合,实现了 PSCs“结构/材料”到“光电响应”正向预测和反向逆推的双重功能,大大提升了 PSCs 仿真模拟的速度。

## 2 原理与方法

### 2.1 机器学习基本原理

如图 1 所示,建立了神经网络模型,将钙钛矿太阳能电池的结构参数和光电响应联系起来,在光电耦合模型建立的同时,利用频谱分解、迁移学习<sup>[32]</sup>等方法,大幅减少了计算时间,同时保证了建模精度,利用遗传算法<sup>[33]</sup>反向优化更高效的钙钛矿太阳能电池结构。当输入 PSCs 的结构参数时,通过神经网络可以快速预测出电流-电压( $I-V$ )曲线。同时,当输入响应曲线时,通过遗传算法,也可以反向设计出更高效的 PSCs 的结构参数。

在机器学习模型中,构建全面、高质量和非冗余的数据集是第一步。数据量对机器学习模型<sup>[34-36]</sup>的应用至关重要。数据集应该足够大,因为它会在很大程度上影响所选机器学习方法的准确性<sup>[34]</sup>。但是,如果数据集过大,则需要很长时间来训练机器学习模型,因此,考虑数据集的数据平衡至关重要。机器学习方法需要大量数据,本文通过 COMSOL Multiphysics 软件光电耦合模型计算得到高质量的数据样本。在构建机器学习模型中,选择与目标结果关联性更强的特征参数非常重要<sup>[37]</sup>。首先确定参数范围为 5 个结构参数和 9 个电学参数,选择 5 层材料的厚度作为结构参数,电子传输层(ETL)、钙钛矿层和空穴传输层(HTL)每层的电子迁移率、电子寿命、掺杂浓度共 9 个参数作为电学参数。选用数据的 80% 作为训练集,20% 作为测试集,从而验证模型对训练数据以外其他数据拟合的优劣程度,再对模型进行评价和调整。当模型训练好后,从结构参数到光电响应的映射立等可得,同时与文化基因等优化算法结合。当优化算法随机产生一组结构参数,输入到机器学习模型后,立即得到输出结果。接着,将输出结果和目标函数相比较,如果接近就遗传到下一轮迭代,如果偏离就不遗传。通过层层迭代后,输出光电响应与目标函数非常接近,于是终止并输出优

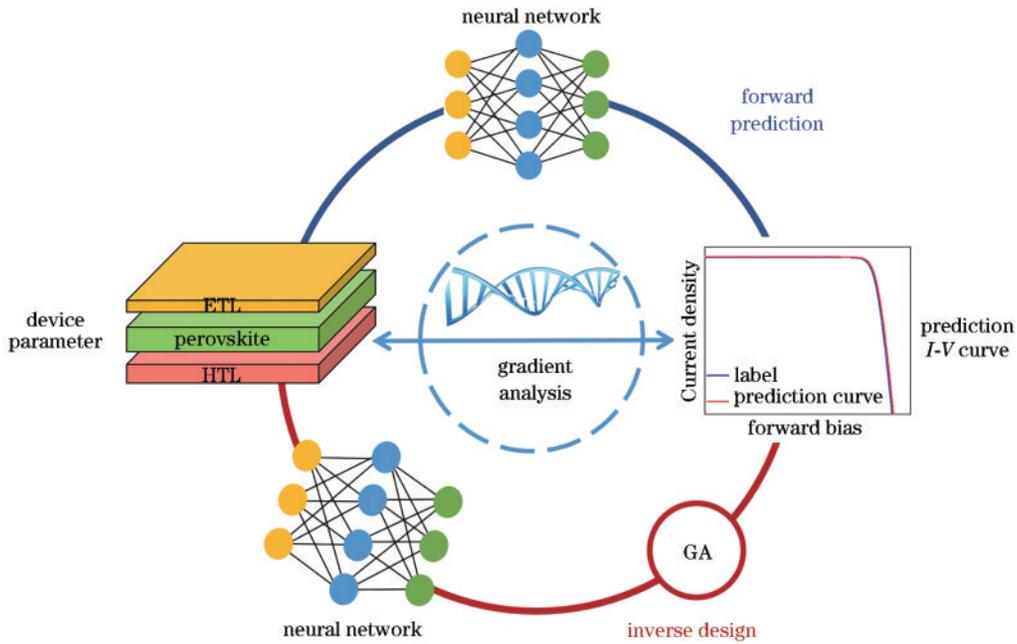


图 1 机器学习等智能算法和光伏器件多物理场设计的有机结合。神经网络不仅用于正向预测(蓝色圆环),也用于反向设计(红色圆环),实现从材料结构等参数到光电响应的综合设计

Fig. 1 Combination of intelligent algorithms such as machine learning and multi-physics field design of photovoltaic devices. Neural networks are not only used for forward prediction (blue circles), but also for reverse design (red circles), achieving a comprehensive design from the material, structure, and other parameters to the photoelectric response

化结果<sup>[38]</sup>。

### 2.2 光电耦合建模基本原理

结合细致的光吸收和载流子输运分析,建立光、电两种物理场耦合模型<sup>[39]</sup>。该模型对光伏器件开展了光子吸收增强、详细的载流子输运优化设计。将光学与电学耦合,从能量角度出发,量化光伏系统中能量分布,揭示器件物理本源。通过在COMSOL Multiphysics软件建立仿真模型,研究光电耦合模型的底层物理和边界条件,获得光伏器件包括光学性能和电学性能的大量数据。

如图 2(a)所示,为了提高PSC的载流子收集效率,必须使用HTL(p型)和ETL(n型)作为窗状层,光

从ETL入射,进一步考虑到电接触,沿光方向的钙钛矿太阳能电池的完整结构设置是glass/FTO(SnO<sub>2</sub>:F, 阴极)/TiO<sub>2</sub>(ETL)/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>(200~1200 nm, 钙钛矿)/Spiro-OMeTAD(HTL)/Au(阳极)。导电基底采用FTO作为太阳电池的前电极,夹在n型ETL和p型HTL之间的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>光吸收层和金属金(Au)作为太阳电池的背电极<sup>[40]</sup>。即采用空穴传输层在下、电子传输层在上的p-i-n结构,导电基底为正极。图 2(b)为构成材料的能级图(载流子传输前),其中给出了光生电子和空穴的收集方向。钙钛矿太阳能电池的综合模拟必须至少同时计算光传输和载流子传输行为<sup>[41]</sup>。当然,在某些情况下,需要同时计算热力学反应,以更好

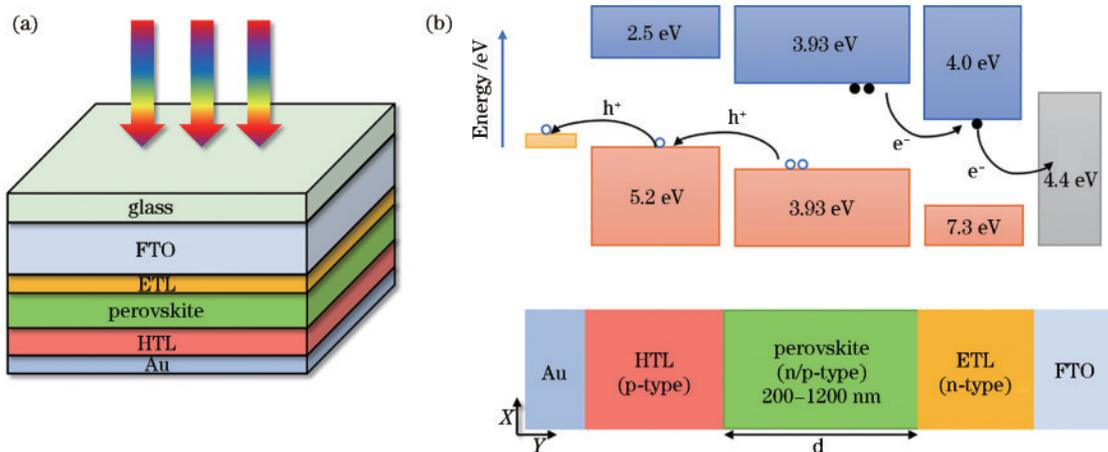


图 2 钙钛矿太阳能电池结构及其能级图。(a)结构图;(b)能级图

Fig. 2 Structure and energy level diagram of perovskite solar cells. (a) Structural diagram; (b) energy level diagram

地模拟钙钛矿太阳能电池的工作。本文所考虑的光伏器件光电耦合仿真与机器学习设计基于光、电两个物理场,深刻挖掘光伏器件微观载流子输运和微纳光学陷光的内在物理规律。

在光电耦合建模<sup>[42]</sup>中,首先求解了麦克斯韦方程以获得器件内部详细的电和磁场空间分布,从而评估太阳能照射下钙钛矿电池的光学吸收、反射和传输。其次,求解了电子传输、空穴传输和泊松方程的三个耦合方程<sup>[24]</sup>,以模拟载流子动态过程、能带排列、静电势空间分布等<sup>[43]</sup>,从而求解电势,载流子浓度和空穴浓度。载体传输方程表示为

$$\nabla \cdot \left[ -D_n \nabla n \right] + n \mu_n \left( \nabla \phi + \frac{\nabla \chi}{q} + \frac{K_B T}{q} \nabla \ln N_C \right) = G(x, y, \lambda) - U, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \left[ -D_p \nabla p \right] + p \mu_p \left( \nabla \phi + \frac{\nabla \chi}{q} + \frac{\nabla E_g}{q} - \frac{K_B T}{q} \nabla \ln N_V \right) = G(x, y, \lambda) - U, \quad (2)$$

表1 光电耦合模拟的关键材料参数

Table 1 Key material parameters for the optoelectronic coupling simulation

Parameter	Symbol	Unit	Perovskite	ETL	HTL
Electron affinity	$\chi$	eV	3.93	4	2.5
Band gap	$E_g$	eV	1.55	3.2	2.7
Relative permittivity	$\epsilon_r$		6.5	9	3
Effective DOS for electron	$N_C$	$\text{cm}^{-3}$	$0.23m_0$	$9m_0$	$1 \times 10^{19}$
Effective DOS for hole	$N_V$	$\text{cm}^{-3}$	$0.29m_0$	$3m_0$	$1 \times 10^{19}$
Radiative recombination coefficient	$C$	$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$3.27 \times 10^{-11}$	0	0

电池结构共6层,沿光方向的钙钛矿太阳能电池的完整结构设置是GLASS/FTO( $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ , 阴极)/ $\text{TiO}_2$ (ETL)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (200~1200 nm, 钙钛矿)/Spiro-OMeTAD(HTL)/Au(阳极)。前5层结构的厚度作为结构参量,在适当范围内随机排列组合,构成了光学部分参数。需要注意的是,纯光学处理的准确性强烈依赖于器件配置。因此,需要一个同时模拟光学和电子响应的鲁棒模型<sup>[44]</sup>。下面,我们将具体介绍光电耦合建模及计算部分。

### 3.2 建模及计算

在光学建模部分,主要利用麦克斯韦方程组求解光与微纳结构的相互作用,而电学建模部分,主要利用半导体输运方程(包括静电场的泊松方程、电流密度方程、载流子连续方程)来求解载流子的迁移、扩散、复合、收集以及宏观的电流-电压响应及温度分布。光电耦合是指,光学部分的微纳结构电磁场分布(例如光吸收)会影响电学部分的载流子生成分布,进而影响载流子输运。反之,载流子输运也会极大地影响光学性能。在控制方程中,通过中间物理量把各个物理场无缝衔接起来,从而实现双向耦合。

$$\nabla^2 \phi = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (n - p + N_A - N_D), \quad (3)$$

式中: $D_n$ ( $D_p$ )是电子(空穴)扩散系数; $D_n = \mu_n K_B T / q$ ; $D_p = \mu_p K_B T / q$ ; $n$ ( $p$ )是电子(空穴)浓度; $\mu_n$ ( $\mu_p$ )是电子(空穴)迁移率; $N_C$ ( $N_V$ )是有效的传导(价)带状态密度(DOS); $q$ 是电子电荷; $\phi$ 是静电势; $\chi$ 是电子亲和度; $K_B$ 是波尔兹曼常数; $E_g$ 为带隙; $\epsilon_0$ ( $\epsilon_r$ )为真空介电常数(相对介电常数); $N_D$ ( $N_A$ )为施主(受主)掺杂浓度; $G(x, y, \lambda)$ 是产生的载流子的空间分布; $U$ 是总的体复合。

## 3 结果与讨论

### 3.1 电池结构及参数

在光电耦合模拟中,本文引入了标准AM1.5光谱下的非偏振太阳光入射作为光源。表1列出了载流子输运计算中使用的关键材料参数以及各类电学参数。

在光学部分的参数选择过程中,由于电池底层Au作为太阳电池的背电极,其厚度变化不会影响钙钛矿太阳能电池的光吸收,因此本文选择前5层材料GLASS/FTO/ETL/Perovskite/HTL的厚度作为结构参量。当调节各结构的层厚,钙钛矿的吸收随之变化。如图3(a)所示:当钙钛矿层厚度从450 nm到900 nm变化时,在300~550 nm的波长下,钙钛矿的吸收几乎没有变化;在550~800 nm的波长下,钙钛矿的吸收峰随着其层厚的增加不断向高波长偏移,且其吸收不断趋于稳定。图3(b)通过区分器件的整体反射和不同层(即钙钛矿、FTO、ETL、HTL和Au)的吸收,绘制了PSC的光学特性。在照明下,入射的太阳光首先与FTO电极相互作用,从而在短波长范围内(例如, $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 459 \text{ nm}$ )显示出较强的寄生吸收。在 $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ 的范围内,约10%的太阳光由于FTO玻璃和空气之间的光学阻抗不匹配而被反射。而ETL和HTL在钙钛矿电池的工作波段内,材料并没有明显吸收入射光线。因此,钙钛矿太阳能电池的光学损失主要是由FTO的光反射和寄生吸收造成的。而通过减少FTO的层厚,可以减少钙钛矿太阳能电池的光学损失。

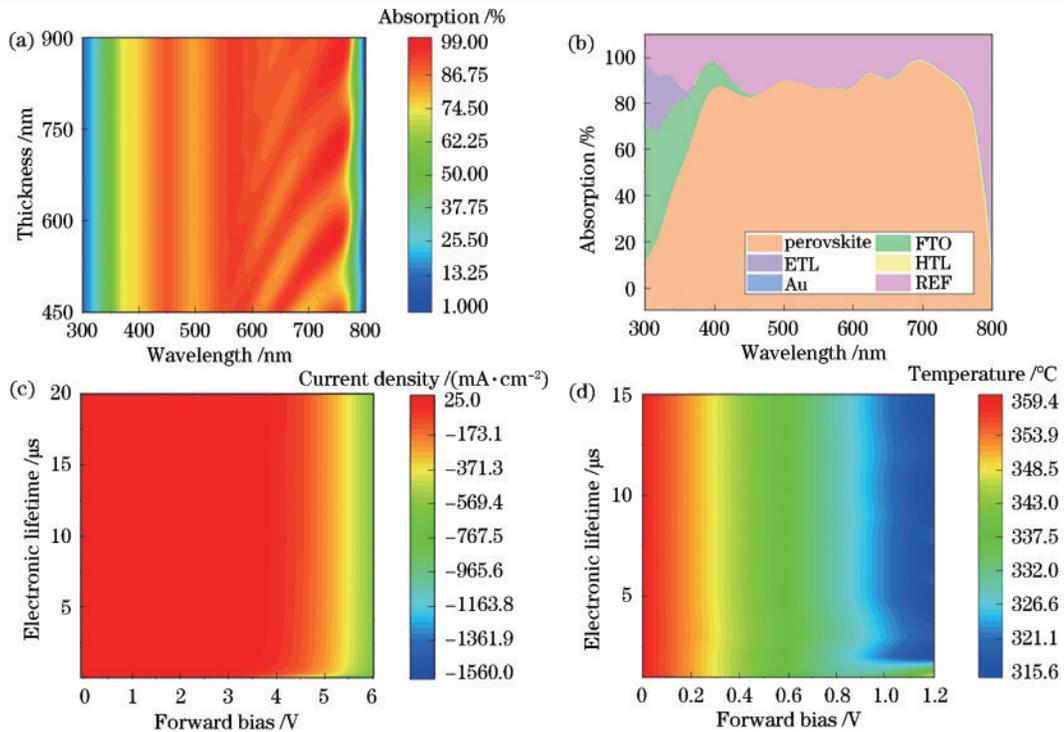


图3 PSCs各层厚度等参数对其性能的影响。(a)钙钛矿层厚度在450~900 nm变化时,其在工作波段内的吸收等高线颜色图;(b)光照下,各层材料吸收及反射的百分比堆积面积图;(c)当钙钛矿层的电子寿命在0.0005~20  $\mu\text{s}$ 变化时,电流-电压曲线宏观变化等高线颜色图;(d)钙钛矿层的电子寿命对器件温度的影响

Fig. 3 Influence of the parameters such as the thickness of each layer of PSCs on their performance. (a) Absorption contour map within the working band, as the thickness of the perovskite layer changes from 450 nm to 900 nm; (b) plot of the percentage stacking area of absorption and reflection of each layer under illumination; (c) contour map of the macroscopic changes in the current-voltage curve, as the electronic lifetime of the perovskite layer increases from 0.0005  $\mu\text{s}$  to 20  $\mu\text{s}$ ; (d) effect of the electronic lifetime of the perovskite layer on the device temperature

在电学部分的参数选择过程中,本文选择了ETL、Perovskite、HTL三层的电子迁移率、电子寿命和掺杂浓度作为电学参数,使用半导体模块计算载流子的扩散和漂移,以及电子和空穴的复合过程。通过改变电池中的电压和电流,使用参数扫描接口计算电流-电压曲线。如图3(c)所示,当钙钛矿层的电子寿命从0.0005  $\mu\text{s}$ 变化到20  $\mu\text{s}$ 时,开路电压随着电子寿命的增大而不断增大,电流-电压曲线所体现的光电性能得到明显改善。同时,本文将热学运输的传热方程组耦合进半导体方程,利用传热控制方程求解温度场分布等,得到温度曲线<sup>[45]</sup>。如图3(d)所示,器件温度随着电压的升高而下降。随着钙钛矿层的电子寿命不断延长,器件温度在 $0 \leq U \leq 0.8 \text{ V}$ 范围内没有较明显变化,但在 $0.8 \text{ V} < U \leq 1.2 \text{ V}$ 的范围内,器件温度随着电子寿命的增加而增加。因此,考察到电学参量的改变对热学参量的变化规律,可以观察分析多物理场物理量之间的联系<sup>[46]</sup>。

在建模计算的过程中,我们发现由于光学与电学计算相对独立,导入电学模型的光学结构相对单一,且手动收集大量数据较为困难。因此,本文建立了COMSOL Multiphysics - Matlab联用控制模型,该模

型通过Matlab自定义函数实现光学、电学参数的随机取值以及电学模型中光学参数的读取。在该模型中设置迭代次数,可以将自定义函数得到的随机参数导入COMSOL Multiphysics的光电耦合模型进行仿真,从而得到钙钛矿的吸收数据等。再通过计算光生电流,导入电学模型获得电流-电压曲线。该模型大大提升了数据收集的速度,从而完成计算,获取了完全随机的10000条光谱和电流电压数据集。

### 3.3 正向预测

以python语言作为机器学习的工作平台,采用决策树、随机森林和神经网络算法,预测出钙钛矿太阳能电池的电流-电压曲线。在随机森林模型和神经网络模型中,一些重要参数决定着模型的性能,随机森林中决策树的数量和大小决定随机森林模型预测结果的好坏,而在神经网络中隐藏层的层数及每个隐藏层中神经元的个数决定着神经网络模型预测结果的好坏。对模型进行优化后通过均方根误差(RMSE)评估实际值与预测值之间的误差,通过皮尔逊系数( $r$ 值)体现实际值与预测值之间的相关性。均方根误差与皮尔逊系数的公式为

$$R_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2}{n}}, \quad (4)$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}, \quad (5)$$

式中： $X_i$ 表示实验数据集中的第*i*个值； $Y_i$ 表示通过模型得到的预测数据集中的第*i*个值； $n$ 为数据集数据的个数； $\bar{X}$ 表示实验数据集的均值； $\bar{Y}$ 表示预测数据集的均值。 $r$ 值越大，表明实际值与预测值之间的相关性越高，模型的准确性越好。RMSE值越小，说明实际值与预测值之间的误差越小，即预测得越准确。

首先，本文构建了一个决策树模型，可以正向模拟出各个吸收率的数据点，提供一些物理提示和设计参考。该树形图包含7层，共108个终端节点。对于整棵树来说，每个终端节点的RMSE值稳定在0.1左右， $r$ 值为0.8343，表明该模型的实际值与预测值之间的误差较小，相关性较高，该模型的准确性较好。除了模型的准确性，物理可解释性也很重要，这有助于发现数据背后的复杂关系，然后为合理设计提供有益的指导。图4(a)给出了决策树模型中输入特征的重要性，决策树逻辑上使用一系列简单的测试来建立特征和标签之间的连接。与黑盒模型（如神经网络）相比，决策树等分类器在可解释性方面更具优势，因为其逻辑决策规则比神经网络节点的权值更容易理解。如图4(a)所

示，电子传输层的掺杂浓度以及钙钛矿层的厚度这两个参数起着重要作用，分别占特征重要度的16.43%和11.19%，这表明微调电子传输层的掺杂浓度以及钙钛矿层的厚度可以有效提升钙钛矿太阳能电池的效率。为了筛选出较高效率的钙钛矿太阳电池（ $E_{\text{PCE}} > 23\%$ ），根据图4(a)所示的特征重要性，用电子传输层的掺杂浓度和钙钛矿层的厚度生成两级决策树，如图4(b)所示。从图4(b)可以得出，要设计出高效率的钙钛矿太阳能电池（如 $E_{\text{PCE}} > 23\%$ ），电子传输层的掺杂浓度不宜过高（即 $C_{\text{ETL}} \leq 3.88 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ），对于电子传输层的掺杂浓度 $C_{\text{ETL}} > 3.88 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的太阳能电池，其钙钛矿层的厚度不宜过小（即 $H_{\text{Perovskite}} \geq 564.01 \text{ nm}$ ）。尽管这些值不一定精确，但它们可以提供一些物理提示和设计参考。

除了决策树，本文还设计了随机森林模型，通过 $R^2$ 评价了随机森林模型的精度，定义为

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i^{\text{true}} - y_i^{\text{pred}})^2}{\sum_i (y_i^{\text{true}} - y_i^{-\text{true}})^2}, \quad (6)$$

式中： $y$ 为带隙值； $R^2$ 越接近1，预测值和回归线的拟合程度越好。图4(c)为随机森林的50次交叉验证结果， $R^2$ 在0.939左右徘徊，说明了模型的拟合精度较高，模型较为可靠。图4(d)展示了随机森林的学习曲线，即

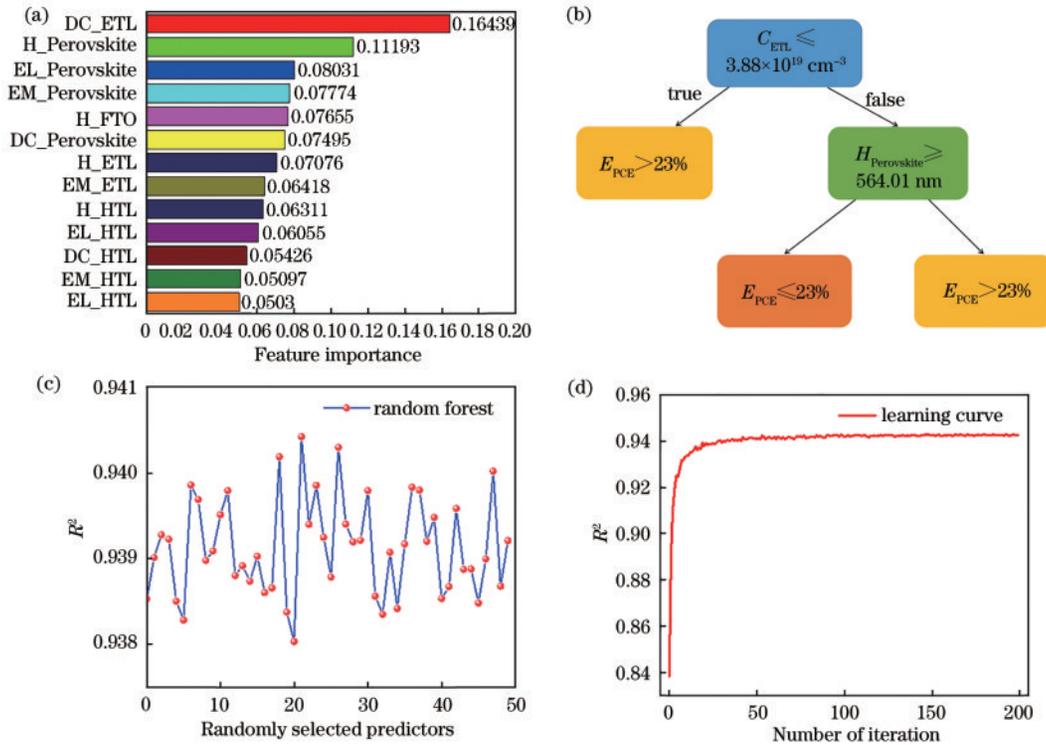


图4 机器学习模型及其预测效果。(a)决策树模型中输入特征的重要性排序；(b)底层决策树；(c)随机森林50次交叉验证结果；(d)随机森林200次学习曲线验证结果

Fig. 4 Machine learning models and their predictive effects. (a) Importance ranking of the input features in the decision tree model; (b) underlying decision tree; (c) cross validation results of 50 random forests; (d) learning curves of the random forests during 200 iteration times

200次 $R^2$ 的值,最后稳定在0.94,这与交叉验证的结果一致,再次证明了本文所构建决策树模型的合理性和可靠性,为进一步的分析提供了保障。

但是,决策树最严重的局限性是决策树生成的决策边界是平行于坐标轴的直线的组合,旋转数据集的决策边界会改变,因此决策不稳定,另外决策树对个别数据较为敏感。所以本文选用了神经网络来进行更精确的正向深度学习预测。

通过对数据集进行机器学习,图5给出了迁移学习神经网络的细节以及正向预测结果。如图5(a)所示,实际部分预测网络由大小为{180,150,120}的全连接隐藏层构成,其中使用Leaky ReLU函数作为激活函数,Batchsize设置为128,利用学习率为0.001的Adam优化器。在实践中,我们也尝试过其他的层数,当层数逐渐增加时,损失会减少,而运行时间(包括训练时间和前向计算时间)会急剧增加。可以发现,当层数增加到一定程度(即4层)时,损失停止下降并达到一个稳定的值,因此,考虑到运行时间和损失的平衡,我们选择了4层的前向神经网络。从COMSOL Multiphysics-Matlab联用控制模型中得到完全随机的

10000条数据集,然后从样本中随机抽取8000条(80%)的训练数据集。剩下的2000条(20%)数据样本组成评估数据集。神经网络的逆向设计将尝试最小化网络预测结果与现实值之间的差异,然后更新网络的参数(例如权重、偏差等),直到损失达到可接受的状态<sup>[47]</sup>。本文选择均方误差(MSE)作为损失函数来评估训练和验证过程的效率。MSE表示为

$$L = \frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (q_{n,m} - q'_{n,m})^2, \quad (7)$$

式中: $q$ 和 $q'$ 分别为量子化的实际散射CS和网络输出结果; $M$ 和 $N$ 分别为量子化光谱的集合历元和点数。从图5(b)可以发现,训练损失(蓝色)和验证损失(红色)都迅速下降,表明训练是高效的。需要注意的是,电学参数取值范围跨度广,因此通过标准化处理(归一化)来提高精度。如果epoch数太大,则神经网络可能会在训练数据集上过拟合,伴随着不稳定甚至增加验证损失。因此,在训练过程中,在每个epoch之后评估验证损失。当它在连续10个epoch停止下降时,停止训练,以避免过拟合,从而提高网络工作效率。此外,本文还适当使用了L2正则化缓解过拟合问题。

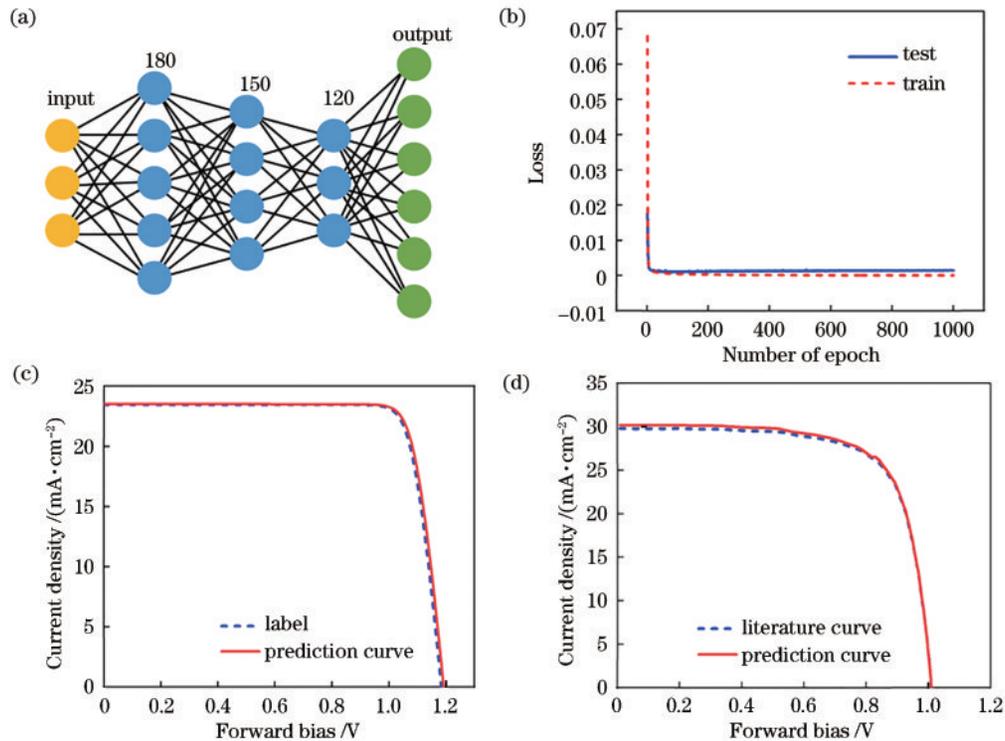


图5 神经网络模型及其预测结果。(a)神经网络结构图;(b)在训练和测试过程中,MSE量度的损失值;(c)预测的电流-电压曲线和光电耦合模型计算得出的电流-电压曲线对比图;(d)文献中电流-电压曲线和机器学习模型预测的电流-电压曲线对比图

Fig. 5 Neural network model and its prediction results. (a) Neural network structure diagram; (b) loss value measured by MSE during the training and testing process; (c) comparison between the predicted current-voltage curves and those calculated by the optoelectronic coupling model; (d) comparison of current-voltage curves in the literature and current-voltage curves predicted by machine learning models

为了证实所构建神经网络的有效性,图5(c)显示了神经网络经过训练后从结构及电学的微观参量预测出的电流-电压曲线和光电耦合模型计算出的电流-电

压曲线,通过计算等电压下预测电流值和实际电流值的标准差可知,其误差稳定在2.9%,两者之间的误差在3%以内,由此可知,正向预测的电流-电压曲线与

实际曲线很匹配,这对于钙钛矿太阳能电池中海量无标签数据的低成本模型训练与数据标注有着重要的意义。该误差证实所提神经网络训练得很好,精度很高。同时,在本文所使用的双 2080 Ti 显卡工作站中,前向预测只需花费约 0.001 s。

采用所提机器学习模型对收集到的现有文献中的实验参数及结果进行正向预测,从而验证模型的可靠性。Krishna 等<sup>[48]</sup>通过 SCAPS-1D 软件设计并模拟了一种钙钛矿太阳能电池,通过改变了 HTL、钙钛矿和 ETL 层的不同参数,研究了它们对短路电流( $J_{sc}$ )、开路电压( $V_{oc}$ )等输出参数的相应影响。使用该文献中的参数及结果进行验证,图 5(d)显示了神经网络模型正向预测得到的电流-电压曲线与文献中实验得到的电流-电压曲线,通过计算两条曲线之间的均方差可知,其均方差稳定在 1.3%,表明所提机器学习模型具有很高的可靠性。

本文采用神经网络算法正向预测可以得出钙钛矿太阳能电池的  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、填充因子(FF)和 PCE 的预测值和真实值的线性拟合图。填充因子  $F_F = (V_{MP} \times J_{MP}) / (V_{oc} \times J_{sc})$ ,其中,  $V_{MP}$  为电池的最大功率点电压,  $J_{MP}$  为电池的最大功率点电流,转换效率  $P_{CE} = (V_{oc} \times J_{sc} \times FF) / P_{in}$ ,其中,  $P_{in}$  为太阳光的入射功率,即 AM1.5 G。图 6 给出了 4 个参数的回归结果,图中同时显示了预测值与真实值的分布情况,橙色点线代表预测值与真实值完全相等的情况,蓝色点为真实值数据点,红色点为预测值数据点。其中,短路电流损失为 2.9%,开路电压损失为 0.23%,FF 损失为 0.04%,PCE 损失为 0.36%。如图 6 所示,绝大多数点都集中在橙色点线附近,这表明预测值与真实值高度一致,体现了出色的前向预测精度和模型可靠性,同时,该神经网络模型还可以预测设计的太阳电池是否转换效率高,洞察能量转换过程。

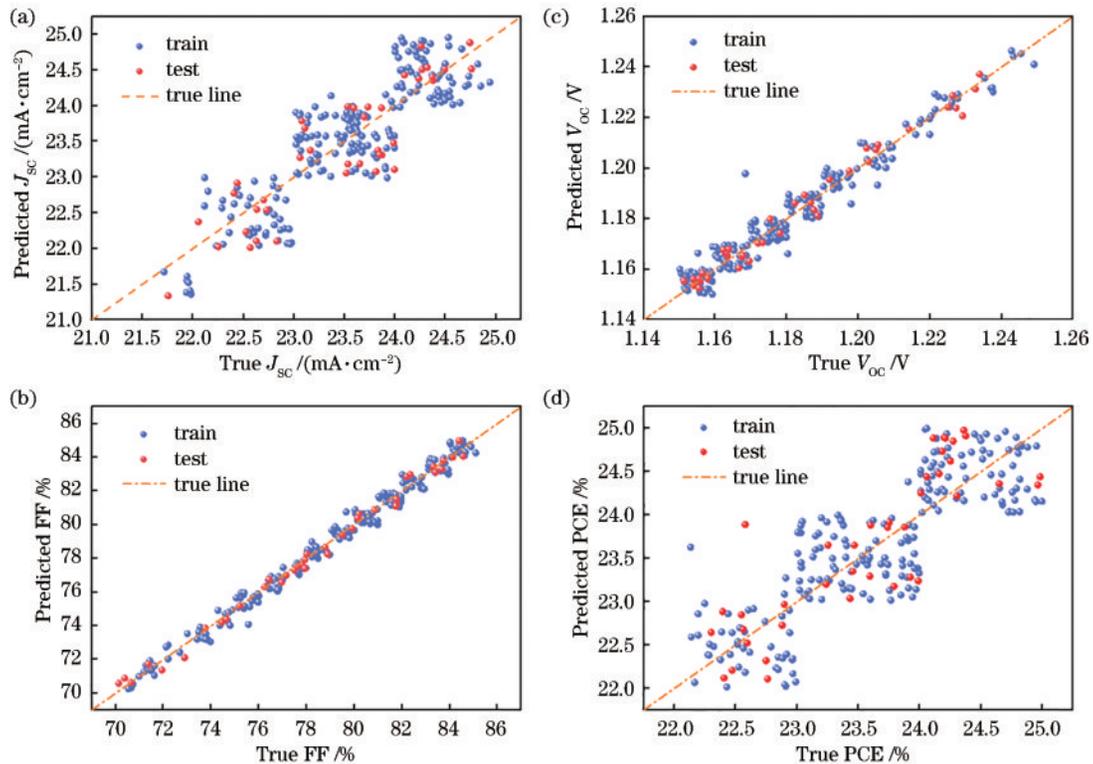


图 6 钙钛矿太阳能电池的 4 个重要参数的预测值与真实值的回归结果。(a)短路电流;(b)开路电压;(c)填充因子;(d)转换效率  
Fig. 6 Regression results between predicted and true values of four important parameters of perovskite solar cells. (a) Short circuit current; (b) open circuit voltage; (c) fill factor; (d) conversion efficiency

除了快速精确的前向预测外,所提训练网络还可用于解决光伏器件宏观响应到微观参数的逆设计问题。逆向网络可以利用之前已经经过充分训练的正向网络,反复迭代,直到预测光谱与现实光谱的差异达到优化状态。下文将展示所提深度神经网络对给定电流-电压曲线进行反向设计结构参数的能力。

### 3.4 反向推演

对于已知伏安曲线,可以通过逆向设计获得其微观物性参数,从而分析太阳电池性能,并进一步设计出

与所要求的性能相对应的最佳参数。但在反向推演的设计中,自由度高、参数空间大,且每个结构/电学参数都可能影响电池的光电响应。为了解决多因素综合优化问题,避免局部最小值情况,本文采用了遗传全局优化算法,使用了训练好的前向神经网络,利用反向传播算法通过连续迭代来训练网络的输入。然后,神经网络可以快速预测伏安曲线对应的结构/电学参数,与转换效率更高伏安曲线所对应的微观参数进行对比,从而优化设计出更好效率的钙钛矿太阳能电池。

如图 7 所示,神经网络反向设计的微观参量拟合的伏安曲线(红色点线)与光电耦合模型计算得出的真实伏安曲线非常吻合,通过计算等拟合的伏安曲线与真实伏安曲线的标准差,其误差稳定在 2%,表明预测精度极高。表 2 显示了相应的结构/电学参数,反向预测的数值与真实值的标准差不超过 5%,体现了模型优秀的反向预测精度和可靠性。该工作构建的神经网络对于涉及光、电多物理场多变量的复杂系统,可以更快地给出正向预测结果,也可以与优化算法结合,准确地给出反向推演结果,实现光伏器件“结构/材料”到“光电响应”正向预测和反向设计的双重功能。同时,该机

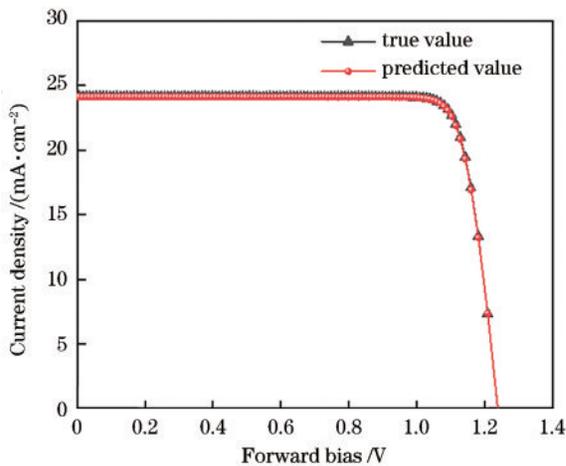


图 7 优化算法反向设计的微观参量拟合出的电流-电压曲线和真实曲线对比图

Fig. 7 Comparison between the current-voltage curve fitted by the microscopic parameters of the optimized algorithm design and the actual curve

表 2 5 个结构参数和 9 个电学参数的反向推演与真实值对比  
Table 2 Comparison between reverse deduction and true values of five structural parameters and nine electrical parameters

Parameter	Layer	Input	Inverse design output
Thickness /nm	Glass	97	93
	FTO	342	319
	ETL	34	39
	Perovskite	564	572
	HTL	153	142
Electron mobility	ETL	0.458	0.452
	Perovskite	1.6	11.81
	HTL	0.985	0.93
Electronic lifetime / $\mu$ s	ETL	0.0005	0.0005
	Perovskite	10.1	15.76
	HTL	0.0075	0.01
Doping concentration	ETL	$6.79 \times 10^{12}$	$6.83 \times 10^{12}$
	Perovskite	$1.71 \times 10^{16}$	$1.99 \times 10^{16}$
	HTL	$6.5 \times 10^{18}$	$6.12 \times 10^{18}$

器学习模型还具有预测未知钙钛矿性质的突出能力,可以为新型光伏器件研发效率的提高提供较大帮助。

## 4 结 论

本文对钙钛矿太阳能电池进行了全面的光-电研究,建立了光电耦合模型,该模型计算了太阳能电池结构的光学和电子响应,以实现 PSCs 复杂的多物理行为的深入了解,并优化设计更好结构的 PSCs。根据设计的光电耦合模型开展一系列多物理场仿真计算,获得 PSCs 包括光学性能和电学性能的大量数据,构建机器学习模型和神经网络模型预测 PSCs 的性能,其中决策树模型的  $r$  值达到 0.8343,随机森林模型准确性为 0.94,神经网络模型的误差控制在 3% 以内。特别地,利用这个神经网络大大加快了多物理场仿真计算速度,计算一组数据时间约为 0.001 s,解决了光伏器件因物性参数众多而设计困难的当前紧迫问题。本文还结合遗传算法,根据给定的响应曲线反向检索结构参数,实现反向逆推,从而优化出更效率的 PSCs,为设计更效率的钙钛矿太阳能电池提供了有力的指导。

## 参 考 文 献

- [1] Green M A, Bremner S P. Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics [J]. Nature Materials, 2017, 16(1): 23-34.
- [2] Dunlap-Shohl W A, Zhou Y Y, Padture N P, et al. Synthetic approaches for halide perovskite thin films[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(5): 3193-3295.
- [3] Wang H, Kim D H. Perovskite-based photodetectors: materials and devices[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(17): 5204-5236.
- [4] Zhou Y, Chen J, Bakr O M, et al. Metal-doped lead halide perovskites: synthesis, properties, and optoelectronic applications[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(19): 6589-6613.
- [5] 李英, 杨元林, 陈丽佳, 等. 倒置钙钛矿太阳能电池电子传输层的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(15): 1500006.  
Li Y, Yang Y L, Chen L J, et al. Research progress on electron transport layer of inverted perovskite solar cells [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(15): 1500006.
- [6] 吕家祺, 张宁, 尹鹏, 等. 太阳能光伏聚光器光学设计类型研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(23): 230002.  
Lü J Q, Zhang N, Yin P, et al. Research progress on optically designed solar photovoltaic concentrators[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(23): 230002.
- [7] An Y D, Sheng C X, Li X F. Radiative cooling of solar cells: opto-electro-thermal physics and modeling[J]. Nanoscale, 2019, 11(36): 17073-17083.
- [8] 陶璐璐. 有机体异质结/钙钛矿复合结构光伏器件的性能研究[D]. 宁波: 中国科学院宁波材料技术与工程研究

- 所, 2023.
- Tao L P. Study on performance of organic heterojunction/perovskite composite photovoltaic devices[D]. Ningbo: Ningbo Institute of Material Technology, Chinese Academy of Sciences, 2023.
- [9] 王钰倩. 超薄钙钛矿太阳能电池的设计及性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2023.
- Wang Y Q. Design and performance study of ultra-thin perovskite solar cells[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2023.
- [10] Polman A, Knight M, Garnett E C, et al. Photovoltaic materials: present efficiencies and future challenges[J]. *Science*, 2016, 352(6283): aad4424.
- [11] Polman A, Atwater H A. Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(3): 174-177.
- [12] Ren X G, Wang Z S, 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.
- [13] Sha W E I, Ren X G, Chen L Z, et al. The efficiency limit of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(22): 221104.
- [14] An Y D, Wang C L, Cao G Y, et al. Heterojunction perovskite solar cells: opto-electro-thermal physics, modeling, and experiment[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 5017-5026.
- [15] Kossyvakis D N, Hristoforou E V, Falaras P, et al. Optimum coupling of photovoltaic devices and Peltier coolers for improved performance and stability[J]. *International Journal of Sustainable Energy*, 2022, 41(11): 1667-1693.
- [16] Kamarudin M A, Sahamir S R, Ripolles T S, et al. Energy level alignment studies in tin perovskite solar cells through incorporation of inorganic cation and charge transport layer selection[J]. *Organic Electronics*, 2023, 113: 106712.
- [17] 李杨, 吕泽元, 苟婷, 等. Cs 掺杂 FAPbBr<sub>3</sub> 薄膜变温光学特性及光伏器件设计[J]. *光学学报*, 2023, 43(23): 2331004.
- Li Y, Lü Z Y, Gou T, et al. Temperature-dependent optical properties and photovoltaic device design of Cs-doped FAPbBr<sub>3</sub> thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(23): 2331004.
- [18] Schmidt H J, Bröcker T. Maxwell equations with spin density[J]. *European Journal of Physics*, 2023, 44(3): 035201.
- [19] Heinrichsberger O, Selberherr S, Stiftinger M, et al. Fast iterative solution of carrier continuity equations for three-dimensional device simulation[J]. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 1992, 13(1): 289-306.
- [20] Shang A X, An Y D, Ma D, et al. Optoelectronic insights into the photovoltaic losses from photocurrent, voltage, and energy perspectives[J]. *AIP Advances*, 2017, 7(8): 085019.
- [21] 高娅莉. 基于任意多边形网格剖分的泊松方程广义有限差分方法[J]. *西安文理学院学报(自然科学版)*, 2023, 26(4): 1-6.
- Gao Y L. Generalized finite difference method for Poisson equation based on arbitrary polygon mesh[J]. *Journal of Xi'an University (Natural Science Edition)*, 2023, 26(4): 1-6.
- [22] 刘友权. 基于数学模型的锂电池材料泊松过程及热性能模拟[J]. *信息记录材料*, 2023, 24(5): 166-168, 172.
- Liu Y Q. Poisson process and thermal performance simulation of lithium battery materials based on mathematical model[J]. *Information Recording Materials*, 2023, 24(5): 166-168, 172.
- [23] Xu L J, Liu W Z, Liu H H, et al. Heat generation and mitigation in silicon solar cells and modules[J]. *Joule*, 2021, 5(3): 631-645.
- [24] Li X F, Hylton N P, Giannini V, et al. Bridging electromagnetic and carrier transport calculations for three-dimensional modelling of plasmonic solar cells[J]. *Optics Express*, 2011, 19(S4): A888-A896.
- [25] Liu Y M, Yan W S, Han S C, et al. How machine learning predicts and explains the performance of perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2022, 6(6): 2101100.
- [26] Saidi W A, Shadid W, Castelli I E. Machine-learning structural and electronic properties of metal halide perovskites using a hierarchical convolutional neural network[J]. *NPJ Computational Materials*, 2020, 6: 36.
- [27] Liu Y M, Yan W S, Zhu H, et al. Study on bandgap predications of ABX<sub>3</sub>-type perovskites by machine learning[J]. *Organic Electronics*, 2022, 101: 106426. [LinkOut]
- [28] Hsu J W P, Xu W J. Accelerate process optimization in perovskite solar cell manufacturing with machine learning[J]. *Matter*, 2022, 5(5): 1334-1336.
- [29] Li J X, Pradhan B, Gaur S, et al. Predictions and strategies learned from machine learning to develop high-performing perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(46): 1970181.
- [30] Yan W S, Liu Y M, Zang Y, et al. Machine learning enabled development of unexplored perovskite solar cells with high efficiency[J]. *Nano Energy*, 2022, 99: 107394.
- [31] Shang A X, Li X F. Photovoltaic devices: opto-electro-thermal physics and modeling[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(8): 1603492.
- [32] Li X F, Hylton N P, Giannini V, et al. Multi-dimensional modeling of solar cells with electromagnetic and carrier transport calculations[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2013, 21(1): 109-120.
- [33] 陈志轩, 蔡炬, 张洪波, 等. 基于多源域迁移学习的光纤非线性损伤补偿[J/OL]. *光通信研究*: 1-9[2023-10-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1266.tn.20231017.0859.002.html>.
- Chen Z X, Cai J, Zhang H B, et al. Fiber nonlinear damage compensation based on multi-source domain transfer learning[J/OL]. *Research on Optical Communication*: 1-9[2023-10-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1266.tn.20231017.0859.002.html>.

- [34] 付丽丽, 张志强, 徐慧敏, 等. 基于机器学习的光学功能玻璃研究进展[J/OL]. 激光与光电子学进展: 1-12[2023-10-21]. <https://www.opticsjournal.net/Articles/L231278/EarlyPosting>.  
Fu L L, Zhang Z Q, Xu H M, et al. Research progress of optical functional glass based on machine learning[J/OL]. *Laser & Optoelectronics Progress*: 1-12[2023-10-21]. <https://www.opticsjournal.net/Articles/L231278/EarlyPosting>.
- [35] 马卿效, 李春, 李天莹, 等. 基于太赫兹光谱和机器学习算法的三元及二元混合物定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(19): 1930003.  
Ma Q X, Li C, Li T Y, et al. Quantitative analysis of binary and ternary mixtures based on terahertz spectroscopy and machine learning algorithm[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(19): 1930003.
- [36] 黄秋茗, 陈映恺, 刘鑫煜, 等. 利用寻极大值法实现布里渊光时域反射技术频移快速定位及空间分辨率增强[J]. 光学学报, 2023, 43(14): 1406004.  
Huang Q M, Chen Y K, Liu X Y, et al. Fast Positioning of Brillouin Optical Time Domain Reflectometry Frequency Shift and Enhancement of Spatial Resolution Using Maximum-Seeking Method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(14): 1406004.
- [37] Agiorgousis M L, Sun Y Y, Choe D H, et al. Machine learning augmented discovery of chalcogenide double perovskites for photovoltaics[J]. *Advanced Theory and Simulations*, 2020, 3(1): 1800173.
- [38] Wu D, Zhang H C, Liu H C, et al. Revealing the hidden mechanism of enhanced responsivity of doped p-i-n perovskite photodiodes via coupled opto-electronic model[J]. *Molecules*, 2022, 27(19): 6223.
- [39] Chen J L, Feng M J, Zha C Y, et al. Machine learning-driven design of promising perovskites for photovoltaic applications: a review[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 35: 102470.
- [40] 韩琪, 刘鹤, 国风云, 等. 基于  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  卤化物双钙钛矿太阳能电池的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(7): 0700004.  
Han Q, Liu H, Guo F Y, et al. Research progress on  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  halide double-perovskite solar cells[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(7): 0700004.
- [41] Luo J, Li X, Zhang X Y, et al. Deep-learning-enabled inverse engineering of multi-wavelength invisibility-to-superscattering switching with phase-change materials[J]. *Optics Express*, 2021, 29(7): 10527-10537.
- [42] An Y D, Shang A X, Cao G Y, et al. Perovskite solar cells: optoelectronic simulation and optimization[J]. *Solar RRL*, 2018, 2(11): 1870227.
- [43] Levchenko A, Lachaume R, Michallon J, et al. Coupling optical and electrical modelling for the study of a -Si:H-based nanowire array solar cells[J]. *Physica Status Solidi(C)*, 2017, 14(10): 1700181.
- [44] 尚爱雪. 纳米结构光伏器件的光学与载流子动力学研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2018.  
Shang A X. Study on optics and carrier dynamics of nanostructured photovoltaic devices[D]. Suzhou: Soochow University, 2018.
- [45] Zhang C, Cao G Y, Wu S L, et al. Thermodynamic loss mechanisms and strategies for efficient hot-electron photoconversion[J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 164-172.
- [46] Wang C L, Zhao Y, Ma T S, et al. A universal close-space annealing strategy towards high-quality perovskite absorbers enabling efficient all-perovskite tandem solar cells[J]. *Nature Energy*, 2022, 7(8): 744-753.
- [47] Liang G Q, Zhang J. A machine learning model for screening thermodynamic stable lead-free halide double perovskites[J]. *Computational Materials Science*, 2022, 204: 111172.
- [48] Krishna R V, Laxmi, Mahapatra B, et al. Effect of electrical parameters on lead-based perovskite solar cell for high-efficiency performance[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2022, 54(8): 1-12.