

钙钛矿太阳能电池中的光电转换效率提升策略

文家伟

(福建江夏学院, 福建 福州 350108)

摘要 本文综述了钙钛矿太阳能电池中提升光电转换效率的多种策略。首先介绍了材料优化策略, 包括钙钛矿材料的组成调整、晶格匹配电子传输层的应用、钙钛矿与晶硅叠层太阳能电池的发展, 以及埋底界面的缺陷和可视化表征。其次阐述了器件结构优化方法, 如多结太阳能电池的开发和透明电极的应用。最后讨论了工艺和制造技术的进步, 特别是低温工艺的开发和大面积涂层技术。希望这些研究能为提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率提供全面的视角参考。

关键词 钙钛矿太阳能电池; 光电转换效率; 材料优化; 器件结构优化

中图分类号: TM91

文献标识码: A

文章编号: 2097-3365(2024)01-0010-03

随着全球能源需求的增长和环境保护的挑战, 高效的太阳能电池成为研究的热点。钙钛矿太阳能电池由于其出色的光电转换效率和低成本制造潜力, 成为最有前途的太阳能电池技术之一。本文聚焦于钙钛矿太阳能电池中提升光电转换效率的策略, 探讨了从材料优化到器件结构调整, 再到制造工艺的创新。

1 材料优化策略

1.1 钙钛矿材料的组成调整

1. 全无机非铅卤化物钙钛矿的发展: 全无机非铅卤化物钙钛矿在结构调变方面取得了显著进步。例如, 研究人员发现 Cs₃Bi₂Br₉ 这类无机卤化物钙钛矿半导体中, BiBr₆ 八面体结构的畸变导致激发电子-空穴对的强局域化, 从而产生高激子结合能, 阻碍了光生电荷的分离与传输。通过向其结构中引入银 (Ag) 原子替代部分铋 (Bi) 原子, 形成的双钙钛矿 Cs₂AgBiBr₆ 显著改善了这一问题, 提高了载流子迁移率和有效寿命, 从而增强了光生电荷的分离与传输性质^[1]。

2. 晶格匹配电子传输层的应用: 晶格匹配电子传输层的开发同样对提高钙钛矿材料的光电转换效率至关重要。例如, 北京大学物理学院的赵清课题组开发了一种全新的晶格匹配电子传输层, 这种高导电、高透明的氧化物钙钛矿层与上层的吸光卤化物钙钛矿具有很高的晶格匹配度。这种匹配度提供了更有序的起始结晶, 有效解决了由于起始无序结晶带来的应力、缺陷、孔洞等问题, 显著提升了埋底界面的结晶性和稳定性。

3. 钙钛矿与晶硅叠层太阳能电池的发展: 钙钛矿与晶硅叠层太阳能电池也是提高效率的一个方向。这种叠

层太阳能电池的光电转换效率已从最初的 13.7% 提升至 33.9%。钙钛矿顶电池、中间复合层以及晶硅底电池的优化设计对于进一步提升叠层器件效率至关重要。目前, 这种叠层太阳能电池通常采用透明导电金属氧化物薄膜 (如 ITO) 作为中间复合层, 但在制备过程中存在挑战, 如溅射损伤等问题, 因此开发高效的中间复合层对提升叠层太阳能电池的效率非常重要。

1.2 界面工程

1. 埋底界面的缺陷和可视化表征: 在钙钛矿太阳能电池中, 埋底界面的高缺陷和可视化表征困难是影响其效率的重要因素。张金宝教授课题组在这方面取得了重要进展, 他们设计合成了多功能原位交联聚合物型空穴传输材料。这种材料通过优化界面微观结构, 改善了钙钛矿结晶动力学, 从而提高了界面载流子收集效率和界面稳定性。

2. 吩恶嗪基小分子的应用: 针对传统空穴传输材料的缺点, 如界面润湿性差、分子有序性低、能级不匹配等, 张金宝教授团队开发了一种吩恶嗪基小分子。这种材料通过原位热交联反应, 实现了一步制备高效稳定的空穴传输层。该材料具有高能量有序性、高导电性以及匹配的能级分布, 使得钙钛矿太阳能电池器件展现出高达 23.9% 的转换效率, 为高效稳定的空穴传输材料的开发提供了新思路。

3. “分子桥”策略的应用: 为进一步优化钙钛矿太阳能电池的埋底界面, 张金宝教授课题组提出了一种“分子桥”策略。通过在氧化锡电子传输层中引入多功能添加剂 2-羟乙基三甲基氯化铵, 有效调控了钙钛矿结晶动力学, 并减少了掩埋界面的结构缺陷。该

策略通过抑制纳米氧化锡团聚、提高氧化锡薄膜的透光率和导电性、改善氧化锡薄膜的润湿性,从而降低了界面非辐射复合损失,减小了开路电压损失,并将器件的光电转换效率提高到 23.07%。

1.3 钙钛矿层的厚度和形貌控制

1. 钙钛矿薄膜的厚度:钙钛矿电池的核心层,即钙钛矿层薄膜,可以通过干法、湿法等方式制备。在大面积制备时,薄膜的均匀度和致密度会影响电池的效率。具体来说,钙钛矿电池的大面积应用时的效率衰减是一个挑战。例如,在扩大电池面积后,转换效率往往会降低。因此,钙钛矿电池在大面积应用时,保持薄膜的均匀度和致密度是提高其效率的关键。

2. 钙钛矿薄膜的形貌:钙钛矿薄膜的形貌对太阳能电池器件的效率有显著影响。例如,在使用反溶剂辅助的一步法制备钙钛矿薄膜时,薄膜的中间相形貌受到钙钛矿前驱体组分、反溶剂与溶剂的相互作用以及反溶剂的性质等因素的影响。这些因素进一步影响了退火后钙钛矿晶体薄膜的形貌,从而影响太阳能电池器件的效率。在实验中,异丙醇处理的 MA0.6FA0.4PbI3 钙钛矿薄膜展现出了最佳的结晶形貌,导致了该太阳能电池器件展现出最高的光电转换效率。

2 器件结构优化

2.1 多结构太阳电池

1. 钙钛矿/硅叠层太阳电池:钙钛矿/硅叠层太阳电池是一种双结叠层太阳电池,由两个具有不同带隙吸收体的电池组成,通过差异化吸收更宽范围波长的太阳光,降低光子热化损失。近年来,这种电池的效率已经从 13.7% 提升到 29.1%,显示出打破单结太阳电池 Shockley-Queisser 极限效率的巨大优势。由于叠层电池器件的制作工艺复杂,光学损失对转换效率的影响很大,因此光学模拟在高效电池的开发中扮演着重要角色。钙钛矿/硅异质结叠层太阳电池的转换效率极限最高可达 40%,具备很大的提升空间^[2-3]。

2. 钙钛矿/CIGS 全薄膜叠层太阳电池:CIGS 材料的禁带宽度可调,非常适合用于叠层结构的底电池,而钙钛矿薄膜电池因其制备简单、成本低、带隙可调等优点,非常适合用于叠层电池的顶电池。澳大利亚国立大学光伏中心发表的研究成果,展现了将这两种材料叠加在一起构建的高效率钙钛矿/CIGS 全薄膜叠层电池结构。在此研究中,钙钛矿顶电池的性能通过电荷传输层修饰、界面调控、钙钛矿层材料的组分调节等方式进行优化,实现了高达 23.9% 的光电转换效率。

这一效率相比于于单个的 CIGS 电池的世界纪录效率有了显著提升,突破了钙钛矿叠层电池效率同时高于两个单电池的历史记录^[4]。

2.2 透明电极的应用

TCO 是一种在可见光光谱范围内(380nm 到 780nm)具有高透过率和低电阻率的薄膜材料。TCO 薄膜的主要材料包括 CdO、In₂O₃、SnO₂ 和 ZnO 等氧化物及其复合多元化合物半导体材料。这些材料的特性使得 TCO 非常适合用于太阳能电池的透明电极。在所有 TCO 材料中,氧化铟锡(ITO)是最常用的一种,因为它具有高达 90% 的可见光透射率和较低的电阻率(10^{-4} 到 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$),并且具有良好的耐磨性和化学稳定性。因此,ITO 在太阳能电池的透明电极中占据了重要的位置。TCO 薄膜的性能主要取决于其制备工艺。为了获得具有良好导电性、高透射率和平整表面形貌的 ITO 薄膜,需要选择合适的沉积手段和优化工艺参数。常见的镀膜方式包括电子束蒸发和磁控溅射。这些方法可以有效地控制薄膜的厚度和均匀性,进而影响太阳能电池的性能。

在太阳能电池中,TCO 薄膜的应用旨在提高电池的光透过率和电荷收集效率。例如,硅异质结(SHJ)太阳能电池技术中,透明导电氧化物的使用是其关键差异点之一。这些电池的转换效率高达 24% 以上,而 TCO 的使用给电池性能和成本带来了挑战和机遇。对于这类电池,TCO 不仅需要具有低光吸收特性,还要求与硅层和金属网格有较低的接触电阻。掺铝氧化锌(AZO)等替代材料正在被开发,以解决铟基 TCO 的稀缺性和成本问题。

2.3 器件封装技术

一种有效的封装方法是通过在 FTO(氟化锡氧化物)基底的背面引入具有生物模拟纹理的紫外线吸收层,并在金电极上加入由还原氧化石墨烯(rGO)和商业可用的 Norland 光学粘合剂(NOA)组成的热抽取复合层。这种封装方法的特点在于,UV 吸收层不仅有效地阻断紫外光,而且通过其微纳层次的层级结构增加了可见光的透射率,从而在不牺牲由于切断入射 UV 光造成的光电流的情况下,增强了器件的稳定性。金电极上的 rGO 和 NOA 复合层提供了优越的保护,这归功于环氧树脂的疏水性和氧气或水分扩散路径的复杂性增加。同时,rGO 的优异热导性有助于通过封装层有效地散热。这种封装技术使得钙钛矿太阳电池在长期运行期间,即使经过连续两个月的严酷老化测试,也能稳定地保持其性能。

3 工艺和制造技术

3.1 低温工艺的开发

目前最先进的钙钛矿太阳能电池通常采用高温(约500℃)加工的TiO₂作为电子传输层(ETL),这与在塑料上的单片串联或柔性太阳能电池不兼容。因此开发允许低温加工的平面结构尤为重要。钙钛矿太阳能电池在平面配置中经常遇到电流密度-电压(J-V)曲线的滞后现象,这通常导致设备性能被高估。

为了解决这些挑战,研究人员开发了一种低温(≤50℃)加工的半透明平面钙钛矿太阳能电池。通过一种混合热蒸发-旋涂技术,可以在常规设备配置中引入PCBM,促进高质量吸收体的生长,从而消除滞后现象。研究人员使用高迁移率的氢氧化物作为透明后电极,通过室温射频磁控溅射法实现,这使得半透明装置具有14.2%的稳态效率,以及在近红外区域平均72%的透光率。当作为双面太阳能电池运行时,这种设备显示出显著的功率增强效果,并且与低带隙的铜铟镓硒化合物(CIGS)底电池结合,进一步展示了四端串联配置下20.5%的效率^[5-6]。

在该低温工艺中,使用了热蒸发-旋涂方法沉积钙钛矿吸收体。通过室温射频磁控溅射法在荧光掺杂的氧化锡(FTO)表面沉积约100nm厚的紧凑ZnO层,然后旋涂约50nm厚的PCBM。这种室温处理的ETL对于低成本、轻质和柔性塑料基板非常有吸引力,并且与单片串联制造兼容。在这个过程中,首先通过热蒸发方法在大面积上沉积均匀且紧凑的PbI₂层。然后通过旋涂在异丙醇溶液中添加CH₃NH₃I,随后在热板上以50℃进行2小时的热退火处理。在钙钛矿上旋涂约200nm厚的Spiro-OMeTAD。最后通过蒸发60nm厚的Au来完成不透明参考太阳能电池。对于半透明太阳能电池,使用热蒸发的MoO₃和室温射频磁控溅射的In₂O₃:H作为后电极。因此不透明和半透明设备制造过程中的最高加工温度不超过50℃。

3.2 大面积涂层技术

在钙钛矿太阳能电池的大规模生产领域,为了将钙钛矿太阳能电池引入工业世界并在光伏模块尺度上保持性能,已经开发了各种大面积制造和加工技术。打印和涂层技术,例如刀涂法、槽涂法、喷雾涂法、丝网印刷、喷墨打印和凹版印刷等被用作旋涂的替代方法正在为技术的有效扩展而被开发。这些技术还支持在柔性基板上制造太阳能模块,这对于许多应用和卷对卷生产非常有益。

其中一个代表性的简单且廉价的大面积加工技术

是刀涂法。例如,可以使用刀涂法在导电基板上沉积碘化铅前体,作为钙钛矿的顺序沉积的第一步。刀涂法的应用器设有简单的设置系统,包括一个微米螺旋螺丝,通过旋转可以调整刀片与基板表面的高度。刀涂法允许采用不同策略来控制层厚度和形态,并且实施成本非常低廉。钙钛矿晶体的尺寸受到基板温度和沉积时间的影响,因此必须控制溶剂蒸发速率以获得高质量的最终层。例如,Mallajosyula等人报道了在大面积基板上通过一步刀涂法沉积钙钛矿层。钙钛矿形成了大型岛屿,其尺寸由溶液体积(PbI₂+MACl在二甲基甲酰胺(DMF)中的混合溶液,摩尔比1:1)和基板温度决定。大型钙钛矿岛屿导致了太阳能器件中无滞后行为,以及7.32%的光电转换效率(有效面积1cm²)。

4 结语

综合本文的分析可以看到,钙钛矿太阳能电池在光电转换效率方面的显著进步得益于对材料、器件结构以及制造工艺的深入优化和创新。这些研究成就不仅推动了钙钛矿太阳能电池技术的商业化步伐,也为可持续能源技术的未来发展提供了重要的科学和工程见解。这些进步对环境保护和能源可持续性具有深远影响,有助于减少对化石燃料的依赖,降低温室气体排放,从而为应对全球气候变化贡献力量。随着进一步的技术突破和成本降低,钙钛矿太阳能电池有望在全球能源结构转型和绿色发展中发挥关键作用。我们期待这一激动人心的技术领域继续发展,为人类社会带来更多的清洁能源解决方案。

参考文献:

- [1] Ming Shi, Guanna Li, Wenming Tian, et al. Understanding the Effect of Crystalline Structural Transformation for Lead-Free Inorganic Halide Perovskites[J]. Adv. Mater., 2020,32(31):2002137.
- [2] Dearomative Cascade Photocatalysis: Divergent Synthesis through Catalyst Selective Energy Transfer[J]. Am. Chem. Soc., 2018(140):8624.
- [3] 王其, 延玲玲, 陈兵兵, 等. 钙钛矿/硅异质结叠层太阳能电池: 光学模拟的研究进展[J]. 物理学报, 2021,70(05):13.
- [4] 谭海仁, 林仁兴, 王玉瑞, 等. 全钙钛矿叠层太阳能电池的研究进展[J]. 自然, 2022.
- [5] 陶加华, 褚君浩. 铜铟镓硒薄膜太阳能电池研究进展和挑战[J]. 红外与毫米波学报, 2022,41(02):395.
- [6] 丁苏莹, 吴子华, 谢华清, 等. 铜铟镓硒太阳能电池性能提升方法[J]. 材料导报, 2021,35(S02):1-7.